ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

№ 5

СЕНТЯБРЬ - ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

С. З. МАКАРОВ и Б. А. ЛЕБЕДЕВ

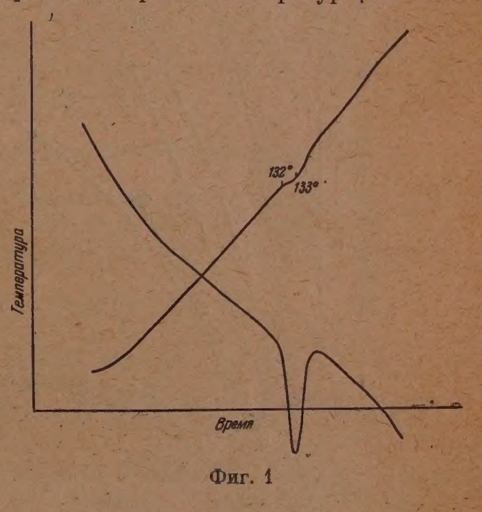
ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 10. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРГИДРАТА МОЧЕВИНЫ

При исследовании тройной системы $CO(NH_2)_2$ — H_2O_2 — H_2O методом растворимости [1] были показаны условия образования возникающего в системе химического соединения $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$, пергидрата мочевины, известного в промышленности под названием гипероля. Синтезированное и тщательно очищенное соединение нами, в дальнейшем, было подвергнуто термическому анализу и систематическим исследованиям по определению его устойчивости при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кривые нагревания снимались на регистрирующем пирометре Курнакова с дифференциальной термопарой в интервале температур +20—150°. При нагревании мочевины полученные кривые (фиг. 1) характеризуются наличием одного эндотермического эффекта при 132—133°, соответствующего плавлению $CO(NH_2)_2$.

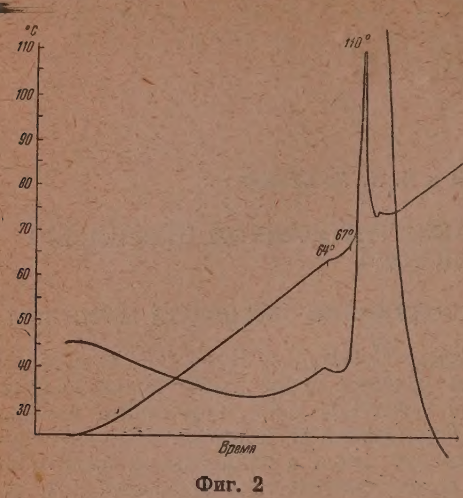


Фиг. 1

Характер кривой нагревания $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ совершенно иной. При температуре 64° начинается процесс распада пергидрата мочевины, который при 67° сопровождается резко выраженным экзотермическим эффектом. В результате выделяющейся теплоты при разложении отщепленной H_2O_2 температура образца быстро повышается до 110° (фиг. 2). Характер дифференциальных кривых нагревания для соединения $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ совершенно аналогичен ранее приведенным кривым термического распада пергидратных соединений в предыдущих статьях. Полученные кривые нагревания подтверждают наличие химически связанной H_2O_2 с $CO(NH_2)_2$ в соединении $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$.

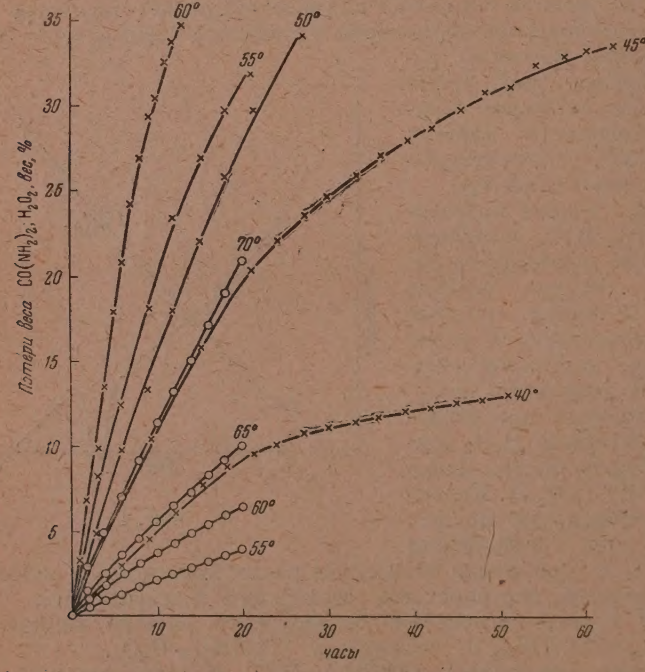
Термическая устойчивость $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$. Исследование термической устойчивости $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ представляет практический интерес, так как это соединение является одним из немногих пергидратных соединений, имеющих промышленное значение. Как известно, пергидрат мочевины хорошо растворяется в воде, содержит H_2O_2 в количестве, соответствующем ~ 30% перекиси водорода (пергидролю), и широко применяется для медицинских и косметических целей.

Вопросу термической устойчивости $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в литературе не уделялось должного внимания, за исключением работы Енеке [2], в которой приведен верхний температурный предел устойчивости при 85° без указаний на метод определения. Соединение $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в герметичной таре, при обычных условиях, является довольно стойким продуктом, но с повышением температуры до 40° и выше устойчивость заметно падает и начинается непрерывное разложение с выделением кислорода.



Фиг. 2

В лаборатории устойчивость $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ исследовалась в изотермических условиях в интервале температур 45—70°, при давлении 760 и 20 мм рт. ст., с несколькими параллельными навесками в течение 60 час. При этом происходило закономерное уменьшение взятой первоначальной навески вследствие выделявшегося кислорода и воды, рассчитываемой в процентах потери навески 0,3—1,6 г. Результаты исследований

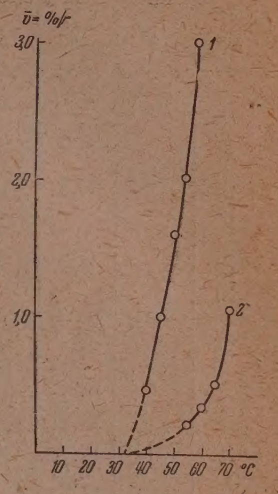


Фиг. 3. × — 20 мм рт. ст.; ∘ — 760 мм рт. ст.

при 55, 60, 65 и 70° (760 мм рт. ст.) и при 40, 45, 50, 55 и 60° (20 мм рт. ст.) по термической устойчивости $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в процентах потери веса сведены в таблице и графически на фиг. 3. Кривые распада при давлении 760 мм рт. ст. для указанных температур практически прямолинейны за

период времени до 20 час. Напротив, кривые распада при остаточном давлении 20 мм рт. ст. имеют заметно выраженную кривизну, с тенденцией постепенного затухания процесса при 40 и 45°. При температурах выше 50° (20 мм рт. ст.) распад идет весьма интенсивно, кривые распада слабо изогнуты и в начальной стадии носят почти прямолинейный характер. Влияние остаточного давления значительно, но, повидимому, сказывается преимущественно не на величине относительных потерь активного кислорода, а на удалении образующейся при распаде перекиси водорода и кристаллизационной воды.

Если рассматривать суммарный эффект потерь в процентах к первоначально взятому количеству $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$, то следует отметить, что снижение давления с 760 до 20 мм рт. ст. аналогично эффекту повышения температуры примерно на 25°. В обоих случаях повышение температуры сопровождается усилением распада $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ и на соответствующих кривых — изменением угла наклона в сторону его увеличения.



Фиг. 4. 1 — 20 мм рт. ст.; 2 — 760 мм рт. ст.

Если рассматривать величины средних скоростей суммарного распада $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в начальной стадии процесса, когда кривые имеют почти прямолинейный характер, то данные последней графы таблицы можно изобразить графически (фиг. 4). Кривые фиг. 4 показывают быстрое уменьшение скорости распада $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ с падением температуры для давления 60 и 20 мм рт. ст., особенно для 20 мм. Ориентировочно следует полагать, что ниже 30° соединение $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ будет достаточно устойчиво. Это подтверждается хранением при комнатной температуре образцов $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс термического разложения пергидрата мочевины, очевидно, связан, как это следует из рассмотрения термической кривой (фиг. 2), с отщеплением молекулы H_2O_2 и ее распадом на H_2O и O_2 по уравнениям:

$$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 \text{ экзотерм. реакция}$$

$$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \text{ суммарная реакция}$$

При этом, вследствие развивающегося термического эффекта, местного перегрева (поскольку распад H_2O_2 проходит с выделением тепла), имеет место не только выделение кислорода, но и воды, в тем большей степени, чем выше температура и ниже остаточное давление. Иначе говоря, выделяется кислород и оставшиеся $CO(NH_2)_2 + H_2O$ дополнительно дегидратируются. Действительно, если бы процесс шел только с выделением кислорода, то потери для $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ теоретически не превышали бы величины 9,3%; в то время как фактически для 65° (760 мм) и 45, 50, 55, 65° (20 мм) потери уже через 20 час. значительно выше. В процессе же полной дегидратации для химически чистого соединения $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ суммарные потери $O_2 + H_2O \leqslant 30{,}1\%$ при условии полной неизменяемости совершенно сухой $CO(NH_2)_2$. В действительности имеет место также и частичное разложение соединения $CO(NH_2)_2$. Тем не менее при пониженных

Таблица

Термический распад $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в процентах потери веса

Время в час.	Температура в °С							Давление в мм рт. ст.	Средняя скорость распада в процентах за 1 час
	40	45	50	55	60	65	70		
2				0,46	0,97	1,18	2,66	760	$\bar{v}_{55} = 0,196$
4				0,89	1,81	2,35	4,82	760	$\bar{v}_{60} = 0,322$
6				1,15	2,46	3,40	7,01	760	$\bar{v}_{65} = 0,499$
8				1,65	3,19	4,34	9,07	760	$\bar{v}_{70} = 1,049$
10				2,00	3,74	5,46	11,24	760	
12				2,39	4,29	6,31	13,14	760	
14				2,77	4,88	7,27	14,96	760	
16				3,19	5,38	8,18	16,93	760	
18				3,47	5,86	9,08	18,94	760	
20				3,91	6,45	9,98	20,98	760	
1					3,15			20	$\bar{v}_{40} = 0,450$
3	1,11	3,75	4,67	8,09	9,83			20	$\bar{v}_{45} = 1,00$
6	2,80	7,41	9,82	14,35	20,70			20	$\bar{v}_{50} = 1,60$
9	4,37	10,51	13,24	19,03	29,34			20	$\bar{v}_{55} = 2,00$
12	6,36	13,31	17,82	23,40	33,66			20	$\bar{v}_{60} = 3,00$
15	7,88	15,91	21,90	26,90					
18	8,72	18,37	25,80	29,78					
21	9,50	20,36	29,93	31,81					
24	10,14	22,07	33,11	33,34					
27	10,81	23,51	34,08						
30	11,18	24,80							
33	11,44	26,04							
36	11,82	27,16							
39	12,11	28,00							
42	12,21	28,81							
45	12,57	29,88							
48	12,80	31,00							
51	13,10	31,20							
54		32,50							
57		33,12							
60		33,62							
63		33,76							

температурах (ниже 20—30°) пергидрат мочевины в герметической таре распадается весьма медленно и может быть сохраняем длительное время и без специальных стабилизаторов.

ВЫВОДЫ

1. Измерены кривые нагревания для $CO(NH_2)_2$ и $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ и показано наличие термического эффекта при распаде пергидрата мочевины при 64—67°.

2. Исследование процесса распада $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в интервале температур 40—70°, при давлениях 760 и 20 мм рт. ст., устанавливает значительное влияние повышения температуры и понижения остаточного давления.

3. Ниже 20—30° соединение $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ достаточно устойчиво.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Б. А. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 58.
2. E. Jänecke, Rec. trav. chim. 51, 579 (1932); E. Jänecke, Z. Electrochem. 36, 647 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

И. Н. АНТОНОВА, В. А. КУЗЬМИН, Р. И. МОШКИНА,
А. Б. НАЛБАНДЯН, М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОМОЩИ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

В работе по фотохимическому, сенсибилизированному атомами ртути, окислению метана Налбандяном [1] было показано, что при повышенных температурах главными продуктами реакции являются формальдегид, окись и двуокись углерода. Из анализа кинетических кривых накопления этих продуктов было сделано заключение о последовательном образовании формальдегида из метана, окиси углерода из формальдегида и двуокиси углерода из окиси углерода, т. е. была показана последовательность следующих стадий реакции:

$$CH_4 \xrightarrow{+O_2} CH_2O \xrightarrow{+O_2} CO \xrightarrow{+O_2} CO_2.$$

Ввиду важного значения этих выводов для механизма окисления метана возникла необходимость их проверки на реакции термического окисления метана с привлечением нового кинетического метода применения меченых атомов к изучению механизма химических реакций, разработанного Нейманом [2].

В настоящей работе приведены результаты исследования пути, по которому образуется окись углерода. Для этой цели была подробно изучена кинетика накопления формальдегида и окиси углерода в присутствии небольшого количества меченого формальдегида $C^{14}H_2O$, добавляемого к реагирующей метановоздушной смеси. Кинетические закономерности изменения удельных активностей, образующихся в ходе реакции формальдегида и окиси углерода, позволили решить поставленную задачу в пользу последовательного образования окиси углерода из формальдегида. Одновременно показаны широкие возможности и плодотворность нового кинетического метода применения меченых атомов к изучению механизма сложных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

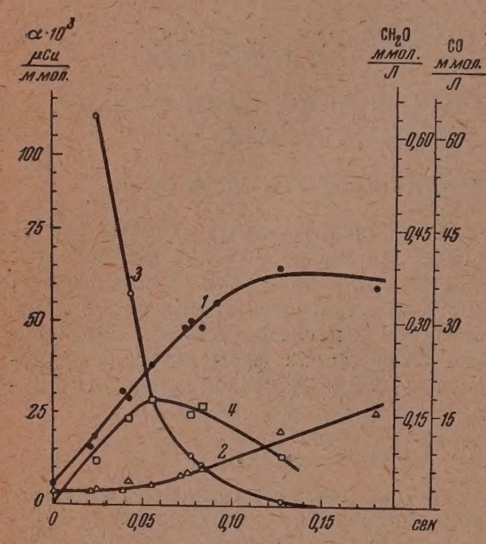
Метан окислялся кислородом воздуха. Для получения заметных количеств промежуточных продуктов к реагирующей смеси добавлялось небольшое количество окислов азота. Опыты проводились на струевой установке. Реагирующая смесь, содержащая $\sim$ 33% метана, 66% воздуха, 0,1% NO, 0,5% окиси углерода и 0,07% меченого формальдегида ($C^{14}H_2O$), подавалась в реактор, нагретый предварительно до 670°. Меченый формальдегид $C^{14}H_2O$ получался путем неполного окисления меченого метилового спирта на серебряном катализаторе. Последний в свою очередь был синтезирован по методу, описанному Феклисовым [3], из меченой двуокиси углерода.

Окись углерода добавлялась к реагирующей смеси с той целью, чтобы проследить, пересекутся ли кривые изменения удельных активностей формальдегида и окиси углерода в точке, отвечающей максимуму удельной активности окиси углерода β_{CO}. Согласно кинетическому методу применения меченых атомов, пересечение кинетических кривых удельных

активностей формальдегида и окиси углерода при максимальном значении β_{CO} служит однозначным указанием последовательности процессов

$$CH_2O \xrightarrow{+O_2} CO \cdot$$

Добавление меченого формальдегида в реагирующую смесь осуществлялось посредством пропускания части воздуха через барботер, содержащий 10%-ный формалин с удельной активностью 0,5 μ Cu/ммоль. Чтобы предотвратить полимеризацию подаваемого формальдегида, трубки, соединяющие барботер с реактором, подогревались до 100—120°. Для поглощения формальдегида газы по выходе из реактора пропускались через небольшой скруббер, засыпанный стеклянными трубочками и залитый водой.



Фиг. 1. Кинетика накопления формальдегида (кривая *1*), окиси углерода (кривая *2*) и изменение их удельных активностей α_{CH_2O} (кривая *3*) и β_{CO} (кривая *4*)

После поглощения формальдегида остаточный газ собирался в газометр. Содержание формальдегида в водном растворе определялось гидроксиламиновым методом. С целью получения твердого осадка, необходимого для определения удельной активности полученного формальдегида, последний связывался с 2,4-динитрофенилгидразином.

Количество окиси углерода и ее удельная активность определялись после окисления ее пятиокисью иода и поглощения двуокиси углерода баритовой водой. Полученный осадок карбоната бария центрифугировался, промывался горячей водой и спиртом, высушивался и взвешивался. После этого определялась его удельная активность.

На фиг. 1 приведены кривые накопления формальдегида (*1*) и окиси углерода (*2*) в зависимости от времени пребывания реагирующей смеси в зоне реакции. Из фиг. 1 видно, что концентрация формальдегида с увеличением времени растет, затем при времени, равном 0,12—0,14 сек., достигает максимума. Дальнейшее увеличение времени приводит к медленному уменьшению концентрации формальдегида. Концентрация же окиси углерода повышается непрерывно. Характерным для накопления окиси углерода является то обстоятельство, что, начиная с момента, когда скорость накопления формальдегида становится равной нулю, окись углерода начинает накапливаться с постоянной скоростью. Изменение удельных активностей формальдегида α_{CH_2O} и окиси углерода β_{CO} изображены кривыми (*3*) и (*4*) на фиг. 1. Все исходные и расчетные данные, касающиеся этих опытов, приведены в табл. 1.

Из фиг. 1 (кривая *3*) видно, что удельная активность формальдегида с увеличением времени контакта, т. е. с увеличением концентрации формальдегида в реагирующей смеси, уменьшается, между тем как удельная активность окиси углерода (кривая *4*) вначале растет со временем, а затем начинает уменьшаться медленнее, чем удельная активность формальдегида. В точке, соответствующей $t = 0{,}056$ сек., происходит пересечение кривых и β_{CO} становится равной α_{CH_2O}.

Как отмечалось выше, такое пересечение кривых удельной активности формальдегида с кривой удельной активности окиси углерода в точке,

Таблица 1

Изменение концентрации формальдегида и окиси углерода, а также изменение удельной и общей активности формальдегида и окиси углерода от времени пребывания реагирующей смеси в зоне реакции при 670°. Удельная активность меченого формальдегида $\alpha_{CH_2O} = 0{,}5\ \mu Cu$/ммоль. Общая активность

$$I_{CH_2O} = 1550 \cdot 10^{-5}\ \frac{\mu Cu}{л}$$

Время контакта в сек.	Подано CH_2O в ммоль/л	Концентрация CH_2O в ммоль/л	Концентрация CO в ммоль/л	Общая активность CH_2O $I_{CH_2O}\ \frac{\mu Cu}{л}\cdot 10^5$	Общая активность CO $I_{CO}\ \frac{\mu Cu}{л}\cdot 10^5$	Суммарная активность $I = I_{CH_2O} + I_{CO}$	Отклонение от подаваем. количества в %
0,021	0,024	0,094	0,22	—	—	—	—
0,024	0,031	0,110	0,24	1210	282	1492	—4
0,039	0,024	0,187	0,22	—	—	—	
0,043	0,031	0,174	0,34	987	803	1793	+15
0,056	0,036	0,231	0,32	660	915	1573	+1,4
0,074	0,026	0,290	0,53	—	—	—	
0,077	0,044	0,300	0,54	408	1300	1708	+10
0,083	0,031	0,281	0,60	308	1625	1933	+25
0,091	0,023	0,330	0,66	—	—	—	
0,127	0,041	0,386	1,20	53	1655	1697*	
0,180	0,027	0,350	1,53	—	—	—	

* $I = I_{CH_2O} + I_{CO}$ имеет ориентировочное значение, тах как удельная активность формальдегида в этой точке близка к нулю.

соответствующей максимуму удельной активности CO, является прямым доказательством последовательности процессов

$$CH_4 \longrightarrow CH_2O \xrightarrow{+O_2} CO.$$

О механизме образования окиси углерода можно судить также, сравнивая скорости расходования формальдегида и образования окиси углерода. Совпадение значений этих скоростей будет означать, что окись углерода, безусловно, образуется при окислении или разложении формальдегида. Обозначая скорость образования формальдегида через w_{CH_2O}, а скорость его расходования через $k[CH_2O]$, можно записать, что скорость накопления формальдегида $\frac{d\,[CH_2O]}{dt}$ равна:

$$\frac{d\,[CH_2O]}{dt} = w_{CH_2O} - k\,[CH_2O].$$

Отсюда скорость расходования формальдегида равна:

$$k\,[CH_2O] = w_{CH_2O} - \frac{d\,[CH_2O]}{dt}. \qquad (1)$$

Скорость образования окиси углерода можно вычислить двумя независимыми путями: 1) путем графического дифференцирования кривой накопления окиси углерода (кривая *2*); 2) по удельной активности формальдегида и скорости изменения общей активности окиси углерода I_{CO} со временем.

В самом деле, если окись углерода целиком образуется из формальдегида, то изменение общей активности окиси углерода за единицу времени должно равняться скорости образования окиси углерода, умноженной на удельную активность формальдегида.

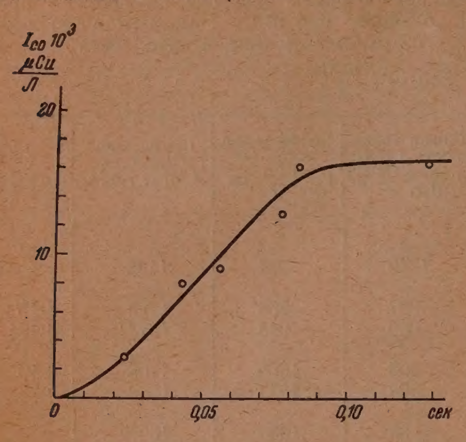
Итак

$$\frac{dI_{CO}}{dt} = \alpha_{CH_2O} \cdot w_{CO},$$

отсюда

$$w_{CO} = \frac{1}{\alpha_{CH_2O}} \cdot \frac{dI_{CO}}{dt}. \qquad (2)$$

В табл. 2 приведены значения скоростей расходования формальдегида $k[CH_2O]$, скоростей образования окиси углерода, вычисленные графическим дифференцированием кинетической кривой накопления окиси углерода, а также по формуле (2). Скорость изменения общей активности $\frac{dI_{CO}}{dt}$ окиси углерода со временем вычислялась графическим дифференцированием кривой, изображающей зависимость общей активности окиси углерода от времени (фиг. 2). Как видно из табл. 2, в пределах ошибок опытов скорости расходования формальдегида равны скоростям образования окиси углерода. Таким образом, и этот способ приводит к выводу о последовательности стадий метан → формальдегид → окись углерода.



Фиг. 2. Изменение общей активности окиси углерода в зависимости от времени пребывания метановоздушной смеси в зоне реакции

Следующим этапом в развитии настоящей работы будет установление при помощи кинетического метода применения меченых атомов механизма образования двуокиси углерода, а также место и роль метилового спирта в механизме окисления метана, поскольку в случае катализированного окислами азота окисления метана, как известно из литературных данных, наряду с формальдегидом, образуется и метиловый спирт.

Таблица 2

Зависимость скоростей расходования формальдегида и образования окиси углерода от времени t пребывания метановоздушной смеси в зоне реакции

t сек.	Скорость расходования формальдегида $k\,[CH_2O]$	Скорость образования окиси углерода $w_{CO}\ \frac{ммоль}{л\,сек.}$ по формуле (2)	вычислено путем графическ. дифференц. кинетич. кривой образов.
0,024	1,2	1,5	2,0
0,043	4,4	4,0	4,3
0,056	7,3	8,6	6,2
0,077	11,2	12,9	11,8
0,083	10,6	12,9	12,9

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления метана в присутствии формальдегида, меченного радиоуглеродом.

2. Кинетическим методом показано, что окись углерода при окислении метана главным образом образуется из формальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
18. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян, ДАН 60, 607 (1948); ЖФХ 22, 1443 (1948).
2. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954).
3. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 587.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

Н. С. ГОРБУНОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

Развитие новых отраслей промышленности, непрерывный прогресс техники требуют применения новых высокопрочных и стойких металлов и сплавов. Вместе с тем возникает необходимость защиты от коррозии и удлинения срока службы металлических деталей и конструкций при жестких условиях их применения.

Внешняя поверхность деталей в эксплуатационных условиях подвергается более сильным механическим и коррозионным воздействиям, чем внутриобъемные слои. Поэтому в промышленности широко применяется защита поверхностного слоя износостойкими и коррозионностойкими покрытиями, наносимыми как путем электролиза, так и методом диффузии. В тех случаях, когда диффундирующими элементами являются азот или углерод, возможен лишь диффузионный процесс их нанесения, так как эти элементы не образуют ионов в растворе. Однако методы диффузии используются и для образования таких металлических покрытий, которые могут быть получены также и путем электролиза.

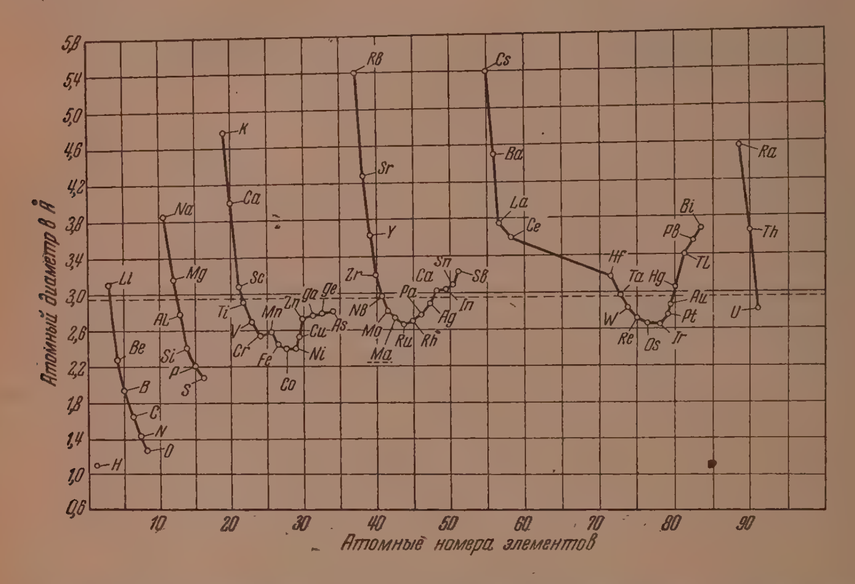
Диффузионные металлические покрытия обладают существенным преимуществом по сравнению с электролитическими, которое заключается в том, что прочность связи покрытия с основным металлом резко возрастает в результате образования диффузионного переходного слоя от основного металла к внешней его поверхности. Вместе с тем постепенное падение концентрации наносимого металла по глубине диффузионного слоя обусловливает менее резкое изменение свойств при переходе от покрываемого металла к образующемуся диффузионному покрытию.

Применяя различные элементы в качестве диффузионных покрытий, можно в широких пределах изменять свойства поверхностного слоя покрываемого металла. Так, например, в случае образования цинковых или алюминиевых покрытий улучшаются свойства поверхностных слоев против разъедающего воздействия некоторых агрессивных сред, тогда как при насыщении поверхности деталей углеродом происходит лишь повышение механических свойств. При насыщении же поверхности железных деталей азотом, хромом, кремнием и некоторыми другими элементами имеет место как повышение механических свойств поверхностных слоев, так и устойчивости их против разрушающего воздействия агрессивных сред.

При нанесении диффузионных покрытий в поверхностном слое металла образуются либо химические соединения, либо твердые растворы, либо и то и другое одновременно. При образовании химического соединения атомы наносимого элемента и металла растворителя сочетаются в строго определенном количественном соотношении, и твердая фаза, состоящая из этого химического соединения, может быть обозначена той или иной химической формулой. Более часто, однако, при нанесении диффузионных покрытий наблюдается образование непрерывных или ограниченных твердых растворов.

В работах Никитина [1], Агеева [2], Корнилова [3], Гримма [4], Юм-Розери [5], Кузнецова [6] и других авторов отмечается, что важнейшими условиями образования твердых растворов являются размеры и тип кристаллической решетки взаимно диффундирующих веществ, а также небольшие различия в размерах их атомных диаметров. Это же условие является решающим и для нанесения диффузионных покрытий.

Изгарышев и Парфенова [7] установили определенную зависимость процесса нанесения покрытий от условий образования химических соединений и твердых растворов между покрываемым металлом и наносимым веществом.



Однако в большинстве работ, посвященных процессам диффузионной металлизации и свойствам образующихся диффузионных покрытий, не дается обоснованных заключений о возможности нанесения тех или иных покрытий на железо и его сплавы. В данной работе мы ставили целью установить связь между процессом образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах и положением наносимых элементов в периодической системе Менделеева.

Как уже выше отмечалось, одним из основных факторов, определяющих возможность образования твердых растворов и диффузионных покрытий, является различие в размерах атомных диаметров железа и наносимого вещества. При диффузии элементов в покрываемый металл, имеющих меньший атомный диаметр по сравнению с атомным диаметром железа, или же с большим размером атомного диаметра, но не превышающим 14—15%, в кристаллической решетке железа будут появляться искажения, увеличивающиеся по мере возрастания различий в размерах атомных диаметров наносимого вещества и покрываемого металла. В том случае, когда диффундирующие атомы превышают размеры атомов основного металла на 14—15%, кристаллическая решетка металла растворителя оказывается предельно деформированной и, следовательно, указанная разница в величине атомных диаметров является предельной. При диффузии таких элементов, размеры атомов которых превышают размеры атомов металла-растворителя более чем на 15%, наблюдаются уже столь значительные искажения в кристаллической решетке металла-растворителя, что происходит его поверхностное разрушение. Таким образом, относительные размеры атомных диаметров взаимодействующих

элементов, очевидно, определяют возможность образования твердых растворов, и диффузионных покрытий на поверхности покрываемого металла.

Располагая металлы и элементы в зависимости от размеров их атомного диаметра и порядкового номера в периодической системе [8], можно установить зону растворимости вещества в железе и отметить ту границу, которая дает возможность определить элементы, могущие образовывать диффузионные покрытия на железе и его сплавах. Как известно, атомный диаметр α-железа равен 2,54 Å, следовательно, верхний предел значения атомного диаметра элемента, могущего диффундировать в железо, будет составлять 2,94 Å.

На фигуре приводятся данные по изменению атомных диаметров элементов в зависимости от порядкового номера в периодической системе. Верхний предел величин атомных диаметров элементов, которые могут образовывать диффузионные покрытия, обозначен пунктирной линией. Элементы, расположенные ниже пунктирной линии, надо полагать, могут давать диффузионные покрытия, а элементы, атомные диаметры которых будут выше пунктирной линии, не должны образовывать диффузионных покрытий.

Кроме указанных размерных соотношений, для образования диффузионного покрытия необходимо также, чтобы исходный наносимый элемент имел определенную растворимость в железе. Таким образом, для осуществления процесса образования диффузионного покрытия основными факторами, определяющими возможность протекания этого процесса, являются: 1) тип и параметры кристаллической решетки; 2) размеры атомных диаметров, 3) определенная растворимость наносимого элемента в железе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах, проведенные нами, полностью подтвердили эти основные физико-химические условия, необходимые для образования диффузионных покрытий. Далее в таблицах приводятся данные, собранные из литературных источников [8, 9], и полученные нами экспериментальные результаты по образованию покрытий на железе и его сплавах. В предпоследней графе рядом с величиной растворимости элемента в железе в весовых процентах, в скобках указана температура, при которой определялась растворимость. В последней графе таблиц указывается, образует или же не образует тот или иной элемент диффузионного покрытия.

Диффузионные покрытия, за исключением отмеченных звездочкой, были получены в отделе дисперсных систем Института физической химии Академии наук СССР, руководимом П. А. Ребиндером. Диффузионные покрытия наносились на поверхность железа и его сплавов по различным методикам, причем для этих целей применялась водородная восстановительная атмосфера, смесь водорода с хлористым водородом, атмосфера газообразного хлора, а также новый, разработанный нами вакуумный метод диффузионного металлизирования. Исходными материалами для нанесения покрытий служили чистые порошкообразные металлы, а в редких случаях — их ферросплавы.

В таблицах приведены по группам и подгруппам периодической системы элементов Менделеева результаты работы по нанесению диффузионных покрытий на железе и его сплавах.

Данные табл. 1 показывают, что элементы подгруппы А не образуют диффузионных покрытий, а из элементов подгруппы В медь и золото дают такие покрытия, в то время как серебро, вследствие отсутствия растворимости его в железе, не дает диффузионных покрытий.

Из металлов II группы только бериллий и цинк дают диффузионные покрытия, а остальные металлы таких покрытий не образуют, поскольку

Таблица 1

Диффузионные покрытия из элементов I группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при		Диффузионное покрытие
			комнатной температуре	высокой температуре	
Подгруппа А					
Литий	3,13	23	0	0	Не образует
Натрий	3,83	50	0	0	»
Калий	4,76	87	0	0	»
Рубидий	5,40	116	0	0	»
Цезий	5,40	116	0	0	»
Подгруппа В					
Медь	2,55	1	0,35	8,0 (1094)	Образует
Серебро	2,88	13	0	0	Не образует
Золото	2,87	13	0,6	15,0 (1170)	Образует

Таблица 2

Диффузионные покрытия из элементов II группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при		Диффузионное покрытие
			комнатной температуре	высокой температуре	
Подгруппа А					
Бериллий*	2,25	—11	4,5	6,0 (1150)	Образует [10]
Магний	3,20	25	0	0	Не образует
Кальций	3,93	55	0	0	»
Стронций	4,29	69	0	0	»
Барий	4,48	76	0	0	»
Подгруппа В					
Цинк	2,74	9	6,0	Неизвестно	Образует
Кадмий	3,04	20	0	0	Не образует
Ртуть	3,10	22	0	0	»

отсутствует растворимость этих элементов в железе и различия в размерах атомных диаметров превышают 15%.

Из элементов III группы бор и алюминий образуют диффузионные покрытия, таллий не дает таких покрытий, а что касается остальных металлов III группы, то для них пока отсутствуют соответствующие данные.

Из элементов IV группы титан, углерод и кремний образуют диффузионные покрытия, свинец не дает этих покрытий, а для остальных металлов данные отсутствуют.

Металлы V группы подгруппы А имеют кубическую объемно-центрированную кристаллическую решетку, как и у железа, различия в размерах

Таблица 3

Диффузионные покрытия из элементов III группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при комнатной температуре	Растворимость элемента в железе при высокой температуре	Диффузионное покрытие
Подгруппа А					
Бор	1,94	—24	0,06	0,15 (1174)	Образует
Алюминий	2,80	10	32,0	35,0 (1232)	»
Скандий	3,02	19	Неизвестно	Неизвестно	—
Иттрий	3,62	40	»	»	—
Подгруппа В					
Галлий	2,74	9	Неизвестно	Неизвестно	—
Индий	2,13	—23	»	»	—
Таллий	3,43	35	0	0	Не образует

Таблица 4

Диффузионные покрытия из элементов IV группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при комнатной температуре	Растворимость элемента в железе при высокой температуре	Диффузионное покрытие
Подгруппа А					
Титан	2,93	15	3,0	6,0 (1295)	Образует
Цирконий	3,19	25	0,15	Неизвестно	—
Гафний	3,17	25	Неизвестно	»	—
Подгруппа В					
Углерод	1,54	—40	0,02	1,7 (1145)	Образует
Кремний	2,34	—8	15,0	18,5 (1195)	»
Германий	2,78	10	Неизвестно	Неизвестно	—
Олово	3,16	23	8,0	16,0 (1110)	—
Свинец	3,49	37	0	0	Не образует

их атомных диаметров по сравнению с железом не превышают 15%, кроме того, для них наблюдается довольно заметная растворимость в железе, особенно при высоких температурах, поэтому все они образуют диффузионные покрытия. Из элементов же группы V подгруппы В азот и мышьяк образуют диффузионные покрытия, тогда как сурьма и висмут не дают этих покрытий. Из элементов VI и VII групп периодической системы представляют интерес данные для металлов, расположенных в подгруппе А.

Для всех металлов группы VI подгруппы А наблюдается образование диффузионных покрытий, поскольку эти металлы имеют такие же данные, как и металлы группы V подгруппы А.

Таблица 5

Диффузионные покрытия из элементов V группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при комнатной температуре	Растворимость элемента в железе при высокой температуре	Диффузионное покрытие
Подгруппа А					
Ванадий	2,69	6	100	100	Образует
Ниобий	2,94	15	0,5	12,0 (1350)	»
Тантал	2,94	15	0,17	6,5	»
Подгруппа В					
Азот*	1,42	—44	0,015	Неизвестно	Образует [11]
Фосфор	2,20	—13	1,0	2,8 (1050)	—
Мышьяк	2,80	10	5,0	7,0 (830)	Образует
Сурьма	3,23	27	7,0	8,0 (998)	Не образует
Висмут	3,64	43	0	0	»

Таблица 6

Диффузионные покрытия из элементов VI группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при комнатной температуре	Растворимость элемента в железе при высокой температуре	Диффузионное покрытие
Подгруппа А					
Хром	2,57	1,5	100	100	Образует
Молибден	2,80	10	5,0	34,0 (1440)	»
Вольфрам	2,82	11	8,0	33,0 (1525)	»

Таблица 7

Диффузионные покрытия из элементов VII группы периодической системы

Элемент	Атомный диаметр в Å	Различия в атомных диаметрах в %	Растворимость элемента в железе при комнатной температуре	Растворимость элемента в железе при высокой температуре	Диффузионное покрытие
Подгруппа А					
Марганец	2,60	2	100	100	Образует
Технеций	—	—	—	—	—
Рений	2,75	8,2	29,0	Неизвестно	—

Из металлов группы VII подгруппы А марганец образует диффузионное покрытие, а для технеция и рения данных нет.

Таким образом, рассмотрение процесса образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах по группам и подгруппам периодиче-

ской системы элементов Менделеева приводит к выводу о зависимости процесса нанесения диффузионных покрытий от строения и параметров кристаллических решеток железа и наносимого элемента, от относительного различия в размерах атомов железа и наносимого элемента, а также от растворимости наносимого элемента в железе в твердом состоянии при комнатной и повышенной температурах. Этот вывод в отношении образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах, как нам кажется, может быть применен и для нанесения диффузионных покрытий на другие металлы и сложные сплавы.

В заключение автор выражает глубокую благодарность доктору физ.-мат. наук В. И. Лихтману за участие в дискуссии при обсуждении результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Указаны основные физико-химические условия образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах.

2. Диффузионные покрытия образуются на поверхности покрываемого металла в результате проникновения атомов наносимого вещества в кристаллическую решетку металла-растворителя.

3. Основными физико-химическими условиями, определяющими возможность образования диффузионных покрытий, являются: близость типов кристаллических решеток наносимого элемента и железа, меньший атомный диаметр диффундирующего элемента по сравнению с атомным диаметром атома железа (в случае большого размера атомного диаметра наносимого вещества разница в величинах атомных диаметров не должна превышать 15%) и, наконец, достаточная растворимость наносимого элемента в железе при комнатной и повышенной температурах.

4. Эти основные физико-химические условия образования диффузионных покрытий являются вполне общими и могут быть использованы при нанесении диффузионных покрытий на другие металлы и сплавы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Никитин, Усп. хим. 13, № 6, 417 (1944).
2. Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, М., 1941, Н. В. Агеев, Изв. Сект. физ. хим. анализа 8, 175 (1938), Природа химической связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР, М., 1947.
3. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 2, 104; 1947, № 4, 337; 1948, № 4, 370; 1949, № 5, 449.
4. H. G. Grimm, Handb. d. Phys. 24, № 5, 466 (1927)
5. В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ГОНТИ, М., 1938.
6. В. Г. Кузнецов, Изв. Сект физ.-хим. анализа, 16, № 4, 69 (1948).
7. М. И. Парфенова и Н. А. Изгарышев, ЖПХ, 25, 7 (1952).
8. И. И. Корнилов, Железные сплавы, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1951
9. И. Хансен, Структура двойных сплавов, т. 1 и 2 Металлургиздат, М. 1941.
10. Е. И Конторович. Вестник металлопромышленности, № 12 (1939)
11. С. Ф. Юрьев, Азотирование стали и ее применение в автотракторостроении, ОНТИ, 1938, И. Е. Конторович, Азотизация стали и свойства азотированного слоя, ОНТИ, М., 1938, Ю. М. Лахтин, Физические основы процесса азотирования, Машгиз, 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

В. Р. КЛОКМАН, В. К. ЗИНОВЬЕВА и И. А. ЦЕВЕЛЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ThB(Pb) ПРИ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЕГО МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И КРИСТАЛЛАМИ ИЗОМОРФНЫХ СОЛЕЙ

Экспериментальные исследования [1], проводившиеся одним из нас совместно с Хлопиным, по изучению распределения микрокомпонента между расплавом и твердой изоморфной фазой относились до сих пор только к распределению радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей. Эти работы показали, что во всех изученных нами системах коэффициент кристаллизации радия, в случае распределения его между расплавом и кристаллами изоморфных солей при температурах 300—600°, всегда оказывался меньше коэффициента кристаллизации радия при распределении его между раствором и кристаллами той же самой изоморфной соли, и никогда численное значение коэффициента кристаллизации не было больше единицы. Это свидетельствует об отсутствии обогащения радием изоморфной твердой фазы при кристаллизации ее из расплава.

В работе, выполненной Клокман совместно с Хлопиным, Муриным и Нефедовым [2], по изучению механизма достижения равновесия в отношении микрокомпонента при выделении твердой фазы из расплава было затем показано, что равновесное распределение радия в твердой фазе происходит, так же как и в растворе, за счет перекристаллизации. Только в расплаве при относительно высоких температурах этот процесс идет значительно быстрее. Равновесное значение коэффициента кристаллизации радия при перекристаллизации избытка азотнокислого бария в расплаве постоянного состава достигалось при температуре 315° через 4 часа, а при 465° — через 1 час. Настоящая работа ставила себе целью проверить эти особенности на другом микрокомпоненте, а именно на радиоактивном изотопе свинца ThB.

Изучение распределения радиоактивного изотопа свинца ThB между раствором и кристаллами хлористого и азотнокислого бария при различных температурах было проведено Полесицким; им получены следующие значения коэффициентов кристаллизации D: в системе $BaCl_2$ — $RaDCl_2$ — H_2O $D_{100°} = 1{,}32$, а в системе $Ba(NO_3)_2$ — $RaD(NO_3)_2$ — H_2O $D_{0°} = 0{,}16$ [3]. В первом случае наблюдалось обогащение радиоактивным изотопом свинца твердой фазы даже при температуре 100°, а во втором случае уже при 0° коэффициент кристаллизации был меньше единицы и обогащение микрокомпонентом происходило в жидкой фазе.

Если замеченная нами особенность — отсутствие обогащения микрокомпонентом изоморфной твердой фазы при кристаллизации ее из расплава — представляет собой закономерное явление, то в случае распределения ThB между расплавом и кристаллами хлористого бария коэффициент кристаллизации D должен быть меньше единицы или равен ей, а в случае распределения ThB между расплавом и кристаллами азотнокислого бария коэффициент кристаллизации D должен быть значительно меньше единицы. Кроме того, нам интересно было проверить на другой системе время установления равновесия в отношении микрокомпонента при распределении его между расплавом и кристаллами изоморфной соли.

Определение коэффициентов кристаллизации ThB проводилось нами в двойных системах $Ba(NO_3)_2$ — $BaCl_2$ и $Ba(NO_3)_2$ — $NaNO_3$. Изучение скорости установления равновесия в отношении микрокомпонента проводилось в **системе $BaCl_2$ — $Ba(NO_3)_2$**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов мы пользовались перекристаллизованными, тщательно высушенными солями азотнокислого и хлористого бария и азотнокислого натрия. Температура расплавов измерялась при помощи платино-платинородиевой термопары, которая градуировалась без чехла по температурам начала кристаллизации различных солей. Опыты проводились в фарфоровых тиглях. Перемешивание расплава производилось при помощи кварцевой мешалки.

Радиоактивный изотоп свинца ThB получался обычным способом, путем собирания активного осадка торона на отрицательно заряженной платиновой пластинке. Активный осадок торона снимался затем с пластинки кипячением ее в течение нескольких минут в 0,1 N растворе азотной кислоты, содержащей несколько десятых миллиграмма азотнокислого свинца. Полученный таким образом активный раствор выпаривался в тигле, в котором потом производился опыт. Неактивный свинец прибавлялся для уменьшения адсорбции на стенках тигля и мешалке при проведении опыта.

Методика проведения опытов по определению коэффициента кристаллизации ThB принципиально не отличалась от той, которой мы пользовались при определении коэффициентов кристаллизации радия [1]. Только вместо специальных пипеток, которыми мы пользовались раньше для отбора проб расплава, в этой работе пробы начального расплава отбирались просто стеклянными трубками (диаметр 8 мм), а пробы конечного расплава отбирались трубками, кончики которых были оттянуты в виде капилляров. Для контроля всегда отбирались две параллельные пробы как начального, так и конечного расплавов.

Застывшие пробы расплава извлекались затем из трубок и растворялись в 0,1 N азотной кислоте при нагревании. К растворам прибавляли по 5 мг азотнокислого свинца, который осаждался затем в слабоаммиачной среде сероводородом. На следующий день сернистый свинец отфильтровывался через небольшой плотный бумажный фильтр, который накладывался на алюминиевую тарелочку с перфорированным дном. Тарелочка помещалась на специальную пробирку с широкими плоскими краями, которые предварительно смазывались вазелином для того, чтобы тарелочка плотно прилегала к пробирке. Отвод пробирки соединялся с водоструйным насосом. Отфильтрованные осадки подсушивались в сушильном шкафу при температуре 60—70°, после чего промерялась их активность на β-счетчике. Средняя ошибка измерений активности осадков равнялась ± 2%.

Определение коэффициента кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария в системе $BaCl_2$ — — $Ba(NO_3)_2$. Система $BaCl_2$— $Ba(NO_3)_2$ представляет собой, согласно литературным данным, простую двойную систему с эвтектической точкой при 497° и 37.3 мол. % хлористого бария [4]. На снятой нами кривой плавкости этой системы эвтектика имела температуру 503° и состав, равный 37.3 мол. % хлористого бария, что вполне удовлетворительно совпадает с вышеуказанными данными.

Определение количества ThB, перешедшего в твердую фазу, производилось нами по измерению активности расплава до и после выделения различных количеств хлористого бария. Выделение твердой фазы проводилось из насыщенного расплава путем постепенного понижения температуры исходного расплава до температуры кристаллизации заранее вы-

бранного нами конечного расплава. Конечный расплав во всех опытах был один и тот же, состав его был равен 40 мол.% хлористого бария, температура кристаллизации равнялась 525°. Конечный расплав содержал 8 г $Ba(NO_3)_2$ и 4,285 г $BaCl_2$. В твердую фазу выделялось от 0,4 до 1,4 г $BaCl_2$, что составляло от 2,9 до 11,5% от общего количества ионов бария, находившегося в расплаве, как за счет диссоциации хлористого бария, так и за счет диссоциации азотнокислого бария.

Таблица 1

№ опыта	Количества, выделенные в твердую фазу		D
	Ba в %	ThB в %	
1	2,9	2,1	0,72
2	3,9	3,0	0,77
3	5,2	4,5	0,86
4	7,3	6,4	0,87
5	8,0	6,5	0,80
6	8,3	7,1	0,85
7	9,1	7,5	0,81
8	11,5	9,0	0,76
		Среднее	0,80±5%

Коэффициент кристаллизации D рассчитывался по формуле:

$$D = \frac{x(100-y)}{y(100-x)},$$

где x и y — соответственно количество микро- и макрокомпонентов в процентах, перешедших в твердую фазу, а $100-x$ и $100-y$ — проценты микро- и макрокомпонентов, оставшихся в расплаве. Результаты опытов по определению коэффициентов кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария помещены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной с точностью $\pm$ 5% при изменении количества, выделенного твердой фазой, в 3,5 раза. Численное значение коэффициента кристаллизации ThB в этой системе оказалось, как мы и ожидали, меньше единицы, и, следовательно, в этом случае обогащения микрокомпонентом твердой фазы не имеет места.

Определение коэффициента кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами $Ba(NO_3)_2$ в двойных системах $Ba(NO_3)_2$— $NaNO_3$ и $Ba(NO_3)_2$— $BaCl_2$. Снятая нами кривая плавкости двойной системы $Ba(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ имела эвтектическую точку при 296° и 11,6 мол.% $Ba(NO_3)_2$, что хорошо совпадает с данными Харкинса и Кларка [296° и 11,0 мол. % $Ba(NO_3)_2$] [5] и нашими ранее полученными данными [297° и 11,1 мол. % $Ba(NO_3)_2$] [1].

При определении коэффициента кристаллизации ThB в этой системе мы пользовались двумя способами для определения количества ThB, перешедшего в твердую фазу. С одной стороны, определялась активность расплава до и после выделения твердой фазы, а с другой стороны, определялась активность самой твердой фазы. В последнем случае после выделения азотнокислого бария в осадок отсасывался по возможности весь расплав. Остаток из тигля вымывался 0,1 N раствором HNO_3 и после осаждения сернистого свинца измерялась активность этого остатка. Интересующая нас активность осадка $Ba(NO_3)_2$ определялась как разность между активностью всего остатка и активностью оставшегося расплава. При этом учитывалась еще активность десорбирования со стенок тигля при обработке остатка раствором кислоты.

Поскольку мы предполагали, что в этой системе коэффициент кристаллизации D должен быть очень мал, то в твердую фазу выделялось максимально возможное количество азотнокислого бария: ~ 60—75%. Абсолютное количество азотнокислого бария, перешедшее в твердую фазу, было порядка 5 г. Состав конечного расплава равнялся 16,8 мол. % $Ba(NO_3)_2$, а температура начала кристаллизации была 320°. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Полученные нами экспериментальные данные, как видно из табл. 2,

Таблица 2

№ опыта	Количества, выделенные в твердую фазу			D, рассчитанное по активности расплава	D, рассчитанное по активности осадка
	$Ba(NO_3)_2$ в %	ThB			
		по расплаву в %	по осадку в %		
1	60	4,7	8,2	0,03	0,06
2	75	16,0	16,0	0,06	0,06
3	75	4,0	11,1	0,01	0,04
4	75	9,9	5,6	0,04	0,02
5	75	22,8	21,3	0,09	0,09
			Среднее . .	0,05±0,02	0,05±0,02

показывают, что ThB действительно весьма мало захватывается выделяющимися кристаллами азотнокислого бария; что же касается абсолютного значения коэффициента кристаллизации, то мы можем только сказать, что он, по всей вероятности, значительно меньше единицы, так как хотя средние значения коэффициента кристаллизации, полученные двумя различными способами, и совпадают, но колебания в значениях коэффициента кристаллизации в каждой серии опытов, даже при выделении одного и того же количества твердой фазы, настолько велики (~50%), что мы не можем с уверенностью сказать, что имеем дело в этом случае только с изоморфной сокристаллизацией. По всей вероятности, в этой чисто нитратной системе происходит частичное разложение азотнокислого свинца, что приводит затем к адсорбции продуктов разложения на поверхности кристаллов нитрата бария. Для проверки этого предположения мы провели определение коэффициента кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами азотнокислого бария в другой системе, а именно в системе $Ba(NO_3)_2$ — $BaCl_2$, в которой мы определили коэффициент кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария и получили хорошо совпадающие результаты.

В этой системе нами было сделано три опыта. В твердую фазу было выделено 33, 52 и 67% ионов бария от всего количества ионов бария, находящихся в расплаве. Опыты проводились при температуре 520°. Во всех опытах, даже при выделении 67% ионов бария в твердую фазу, захват ThB кристаллами азотнокислого бария в этих условиях нами обнаружен не был. Эти данные подтверждают наши предположения о том, что при кристаллизации твердой фазы из расплава либо вовсе не происходит изоморфного соосаждения ThB с кристаллами азотнокислого бария, либо коэффициент кристаллизации ThB в этом случае настолько мал, что при нашей точности измерений активности начального и конечного расплавов мы не можем обнаружить захвата ThB твердой фазой. Кроме того, эти данные говорят еще о том, что в системе $Ba(NO_3)_2$ — $BaCl_2$ не наблюдается разложения азотнокислого свинца, несмотря на более высокую температуру опыта.

Определение скорости достижения равновесия при распределении ThB между расплавом и кристаллами хлористого бария. Для определения скорости достижения равновесия в отношении микрокомпонента при распределении ThB между расплавом и кристаллами $BaCl_2$ мы производили перекристаллизацию одного и того же количества (0,8 г) тонко измельченного и просеянного через батистовое сито хлористого бария в расплаве постоянного состава (40 мол. % $BaCl_2$) при постоянной температуре (525°) в течение различных промежутков времени. Время перекристаллизации

менялось от 15 мин. до 1 часа 30 мин. Количество ThB, перешедшее в твердую фазу, определялось по разности активности расплава до и после перекристаллизации в нем твердой фазы. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Время перекристаллизации	Количество Ва, выделенного в твердую фазу, в %	Количество ThB, выделенного в твердую фазу, в %	D
1	15 мин.	8,8	1,0	0,10
2	30 мин.	9,1	4,9	0,51
3	45 мин.	9,2	5,6	0,59
4	1 час	9,1	7,1	0,76
5	1 час 15 мин.	9,2	7,9	0,85
6	1 час 30 мин.	9,2	7,8	0,83

Как видно из табл. 3, по мере увеличения времени перекристаллизации значение коэффициента кристаллизации все ближе подходило к равновесному значению, и уже через час в пределах ошибки опыта было получено равновесное значение D. Эти результаты совпадают с результатами, полученными нами ранее, при изучении достижения равновесия в отношении радия при распределении его между расплавом и кристаллами азотнокислого бария [2]. Там также равновесное значение коэффициента кристаллизации радия достигалось за 1 час при температуре 465°.

В заключение приносим благодарность профессору А. П. Ратнеру за ценные замечания, сделанные при обсуждении результатов этой работы.

ВЫВОДЫ

1. Определен коэффициент кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария ($D = 0{,}80$).

2. Показано, что коэффициент кристаллизации ThB при распределении его между расплавом и кристаллами азотнокислого бария значительно меньше единицы.

3. Установлено, что в случае распределения радиоактивного изотопа свинца ThB между расплавом и кристаллами изоморфных солей обогащение микрокомпонентом твердой фазы отсутствует.

4. Показано, что состояние равновесия в отношении ThB в случае распределения его между расплавом и изоморфной твердой фазой при температурах около 500° устанавливается за 1 час.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
25. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 3, 254; В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман и Е. Г. Пекельная, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 250.
2. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, А. Н. Мурин и В. Д. Нефедов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 2, 127.
3. А. Е. Полесицкий, Труды ГРИ 2, 73 (1933).
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 7, 1931, стр. 193.
5. W. D. Harkins, G. L. Clark, J. Am. Chem. Soc. 37, 1816 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

А. И. ЛЕОНОВ

РОЛЬ ДИССОЦИАЦИОННОГО АКТИВИРОВАНИЯ В СПЕКАНИИ ОКИСЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Известно, что при обжиге керамических материалов и огнеупоров на их спекание оказыват влияние газовая атмосфера. С наибольшей силой воздействие атмосферы обнаруживается на окислах элементов с переменной валентностью. В целях установления механизма воздействия атмосферы на спекание окислов нами проведены опыты по спеканию окислов меди, железа и марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соответствующие окислы получались путем прокаливания углекислых солей меди и марганца и щавелевокислого железа при 600° в течение 1 час. Окислы прессовались под давлением 500 кг/см² в виде прямоугольных брусков 30×7×3 мм. До опыта и после опыта измерялась длина образца и рассчитывалась линейная усадка. Нагревание образцов осуществлялось в герметической трубчатой печи. Вакуум создавался при помощи ротационного вакуумного насоса. Отдельные опыты проводились в аргоне.

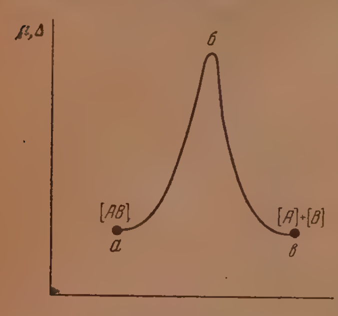
Спекание окиси меди проводилось при 800 и 850° и выдержке 1 час. Результаты опытов представлены на фиг. 1, где по оси абсцисс отложено давление кислорода в печи ($\lg p$), при котором осуществлялся обжиг образцов. Давление кислорода принималось равным $P_{O_2} = p$ воздуха, умноженное на 0,21. По оси ординат отложены значения линейной усадки образцов после одночасовой выдержки, в процентах.

Фиг. 1. Влияние давления кислорода на величину линейной усадки окиси меди при обжиге. Выдержка при заданных температурах 1 час

Как видно из фиг. 1, величина линейной усадки образцов из окиси меди зависит от давления кислорода в печи. При обжиге при 800° по мере уменьшения давления кислорода в печи величина линейной усадки возрастает и достигает максимального значения ~0,5—1 мм рт. ст.; с дальнейшим уменьшением давления кислорода усадка резко снижается. При 850° максимум спекания находится в пределах 10—20 мм рт. ст. Согласно литературным данным [1], упругость диссоциации окиси меди ($2CuO \rightleftarrows Cu_2O + 0,5O_2$) равняется: при 800° ~ 1 мм рт. ст., при 850° ~ 10—15 мм рт. ст. Как видно из приведенных данных, максимальная величина усадки на-

блюдается тогда, когда давление кислорода в газовой фазе равно упругости диссоциации окиси меди. Величина усадки убывает как при более высоком,так и при более низком давлении кислорода в печи.

Наблюдаемое в настоящих опытах влияние давления кислорода на спекание окиси меди мы объясняем диссоциационным активированием вещества. Представление о диссоциационном активировании основывается на том, что при диссоциации и ассоциации вещества молекулы его проходят через переходное активированное состояние. В таком переходном состоянии молекулы обладают повышенной скоростью диффузии и большей химической активностью по сравнению со стабильным состоянием. Для наглядности такой процесс схематически представлен на фиг. 2, где D — коэффициент диффузии; μ — химическая активность; $[AB]$, $[A]$, $[B]$ — стабильные состояния молекул, кривая *абв* изображает изменение коэффициента диффузии и химической активности молекул в переходном состоянии.



Фиг. 2. Схема диссоциационного активирования

Чем большее количество обратимых превращений (диссоциация ⇄ ассоциация) в единицу времени будет совершать каждая молекула вещества, тем более активно будут протекать химические и физические процессы в этом веществе (химические реакции, кристаллизация, спекание). Таким образом, кинетика указанных процессов зависит от степени диссоциации вещества, которая может быть вычислена из свободной энергии образования соединения или определена путем измерения упругости диссоциации окисла. Степень диссоциации окислов можно изменять путем изменения температуры или давления кислорода в газовой фазе.

Влияние давления кислорода атмосферы на степень диссоциации окиси меди объясняется при помощи закона действующих масс. В общем виде для реакции диссоциации: $AB \rightleftarrows A + B$ равновесие выражается уравнением:

$$\frac{[A]\,[B]}{[AB]} = K,$$

где $[AB]$ — концентрация вещества AB; $[A]$, $[B]$ — концентрации продуктов диссоциации; K — константа равновесия.

Если мы увеличим концентрацию, например вещества B, путем дополнительного введения его в систему, то, согласно уравнению ($K = \text{const}$), уменьшится концентрация продукта $[A]$ и увеличится концентрация $[AB]$, т. е. добавка одного из продуктов диссоциации понижает степень диссоциации. Упругость диссоциации окиси меди при 800° $p_{O_2} = 1$ мм рт. ст. [1]. Давление кислорода в воздухе при нормальных условиях равно ~ 160 мм рт. ст., т. е. превышает упругость диссоциации окиси меди в 160 раз. Если в печи понижать давление кислорода, то, согласно закону действующих масс, будет увеличиваться степень диссоциации окиси меди. При этих условиях скорость диффузии и реакционная способность окиси меди должны возрастать, что мы и наблюдаем в наших опытах. Когда давление кислорода в газовой фазе становится меньше равновесного, то вся окись меди восстанавливается до закиси, и диссоциационное активирование резко уменьшается, так как при 800° упругость диссоциации закиси меди очень мала $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. [1].

Очевидно, наибольшее количество актов диссоциации в единицу времени совершает каждая молекула окиси меди тогда, когда давление кислорода в газовой фазе равно упругости диссоциации окисла. При этих условиях скорость диффузии молекул окисла и реакционная способность

максимальны и все кинетические процессы в окиси меди протекают с наибольшей скоростью.

Опыты по спеканию окислов железа и марганца также показали, что величина линейной усадки зависит от давления кислорода в печи. Так, при 1000°, выдержке 1 час и давлении воздуха в печи 760 мм рт. ст. линейная усадка для окиси железа равнялась 20% и для окиси марганца 21,5%, при той же температуре и выдержке, но в вакууме 2 мм рт. ст. или в аргоне (760 мм рт. ст.) линейная усадка для окиси железа возросла до 24% и для окиси марганца до 24,8%.

Упругость диссоциации Fe_2O_3 при 1000° равняется 0,3 мм рт. ст. [2]. Давление кислорода в воздухе 160 мм рт. ст., т. е. превышает упругость диссоциации Fe_2O_3 в 533 раза. И в этих опытах, как и с окисью меди, понижение давления кислорода в печи увеличивает степень диссоциации окиси железа, что активирует спекание. Сказанное действительно и для окиси марганца.

Аналогичные результаты получены Будниковым и Тресвятским [3] при изучении влияния газовой среды на спекаемость окиси хрома; их опыты показали, что плохое спекание окиси хрома Cr_2O_3 наблюдается при ее обжиге в окислительной среде. Если же обжигать изделия из окиси хрома без кислорода, например в аргоне или в азоте или же в вакууме, то окись хрома хорошо спекается, образуя плотный кристаллический материал. Результаты опытов приводятся в таблице.

Таблица

Влияние газовой среды при обжиге на спекание чистой окиси хрома

Условия обжига	Температура обжига в °С		
	1400	1500	1600
	Истинная пористость в %		
Обжиг в окислительной среде и пламенных печах	49,36	48,96	39,83
Обжиг в вакуумной печи при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст.	46,38	13,61	11,46
Обжиг в среде нейтрального газа (азот)	45,89	16,61	10,50

На основании этих опытов Будников и Тресвятский предположили, что причиной плохого спекания изделий из окиси хрома в окислительной среде является частичное поверхностное окисление окиси хрома с образованием ионов шестивалентного хрома. При обжиге в нейтральной газовой среде окисления окиси хрома не происходит и ее спекание протекает нормально. Согласно нашему представлению, причиной лучшего спекания окиси хрома в вакууме или азоте,чем в окислительной среде,является следующее. Упругость диссоциации Cr_2O_3, по расчетным данным [2], составляет при 2000°— 3 мм рт. ст., при 3000°—760 мм рт. ст. При 1400—1600° упругость диссоциации Cr_2O_3 будет в пределах 0,1—0,01 мм рт. ст. В вакууме 1—3 мм рт. ст. или инертном газе давление кислорода примерно в сто раз меньше, чем в окислительной среде (160 мм рт. ст.), и поэтому в вакууме или азоте степень диссоциации Cr_2O_3 выше и процессы диффузии и спекания Cr_2O_3 там протекают быстрее.

Из рассмотренного очевидно, что диссоциационное активирование играет важную роль в процессах спекания окислов элементов с переменной валентностью (Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, TiO_2, SnO_2, CuO, CoO и др.). Явления диссоциационного активирования должны учитываться в технологии изготовления и службе огнеупоров (хромомагнезита, хромитов и др.) и при

изготовлении специальных керамических материалов (ферритов, титанатов, станнатов).

ВЫВОДЫ

1. Показано влияние давления кислорода атмосферы на спекание окислов элементов с переменной валентностью.

2. Изложена теория диссоциационного активирования, объясняющая механизм действия кислорода на кинетику химических и физических процессов в окислах при обжиге.

3. Отмечается существенное влияние диссоциационного активирования при синтезе и эксплуатации материалов, изготовляемых на основе окислов элементов с переменной валентностью.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 2, ОНТИ, Металлургиздат, 1932, стр. 54.
2. J. W. Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry, 13, London, 1943, стр. 794.
3. П. П. Будников и С. Г. Тресвятский, ДАН 95, № 5, 1041 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

Н. К. КОЧЕТКОВ, Л. И. КУДРЯШОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛКИЛ-β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Разнообразные превращения, к которым способны β-хлорвинилкетоны, дают возможность получать на их основе различные алифатические, алициклические и гетероциклические соединения [1]. Вместе с тем до сих пор остается неисследованной реакция β-хлорвинилкетонов с соединениями, содержащими активное метиленовое звено, и в том числе с ацетоуксусным эфиром. Известно, что хлорметиленкамфора, которая формально должна быть отнесена к классу β-хлорвинилкетонов, хотя и отличается в значительной мере по своему химическому поведению от простейших алкил-β-хлорвинилкетонов, реагирует с натрацетоуксусным эфиром в спиртовом растворе, образуя эфир камфорилиден-(3)-пропионовой кислоты [2]. Эта реакция связана, таким образом, с одновременным алкоголизом ацетильной группы; подобная же реакция в инертной среде идет сложно и четких результатов не было получено [2]. Была сделана попытка осуществить конденсацию фенил-β-хлорвинилкетона с натрацетоуксусным и натрмалоновым эфиром в бензоле, однако и в этом случае положительных результатов получить не удалось [3].

Нами изучено взаимодействие ацетоуксусного эфира с метил-β-хлорвинилкетоном в различных условиях. Реакция натрацетоуксусного эфира с метил-β-хлорвинилкетоном в бензоле не дала однозначных результатов; была выделена сложная смесь веществ, являющаяся результатом неясных вторичных превращений. Отрицательные результаты дала также конденсация ацетоуксусного эфира с метил-β-хлорвинилкетоном в водно-щелочной среде, в диэтиланилине, а также в присутствии едкого кали в бензоле. Применение кислых конденсирующих средств — хлористого цинка, уксусного ангидрида — также не принесло успеха. Положительный результат был получен только при взаимодействии ацетоуксусного эфира с метил-β-хлорвинилкетоном в присутствии прокаленного поташа в бензоле, толуоле или ксилоле. Поташ пока оказался единственным подходящим конденсирующим средством. Из реакционной смеси после обычной обработки был выделен этиловый эфир 4-метилсалициловой кислоты. Последний не является единственным веществом, образующимся в процессе конденсации, кроме него выделено вещество с т. пл. 61°, которое, как показало предварительное исследование, является продуктом превращения «бис-кетовинилированного* продукта» и относится, повидимому, к производным бензофурана. Выход эфира замещенной салициловой кислоты повышается при применении избытка ацетоуксусного эфира. Так, при употреблении эквимолекулярных количеств реагентов он составляет 10%, при двукратном избытке ацетоуксусного эфира — 16%, при пятикратном — 32%, при десятикратном — 40%. В некоторой мере влияние оказывает и температура: в кипящем бензоле (при пятикратном избытке

* Здесь и в дальнейшем мы называем реакцией кетовинилирования введение в молекулу органического соединения кетовинильной группы RCOCH = CH —, что обычно осуществляется действием β-хлорвинилкетона.

ацетоуксусного эфира) выход эфира салициловой кислоты 28%, в кипящем толуоле — 32%, в кипящем ксилоле — 34%. Применение более высококипящих растворителей не имеет смысла, так как метил-β-хлорвинилкетон при температуре выше 140—150° полностью осмоляется. Образование эфира замещенной салициловой кислоты в результате найденной нами реакции можно представить себе следующим образом. Метил-β-хлорвинилкетон взаимодействует с ацетоуксусным эфиром, образуя нормальный монозамещенный продукт «кетовинилирования» по метиленовому звену (I). Мы оставляем в стороне вопрос о том, образуется ли (I) путем непосредственного кетовинилирования по углероду, путем миграции кетовинильного остатка от кислорода в первоначальном продукте O-кетовинилирования, или, наконец, путем конденсации Михаэля с последующим дегидрогалоидированием. Вопрос этот нуждается в специальном исследовании, однако первоначальное образование промежуточного продукта типа (I) является очевидным. Продукт кетовинилирования (I) способен далее к различным превращениям. Особенно нужно отметить, что атом водорода у центрального углеродного атома, находящийся под воздействием трех карбонильных групп, приобретает высокую подвижность и вхождение второй кетовинильной группы значительно облегчается. Отсюда становится понятным значение избытка ацетоуксусного эфира для результата реакции; естественно, что это уменьшает возможность второго кетовинилирования и образования более сложных продуктов реакции. Ясна также и причина неудачи при конденсации хлорвинилкетона с натрацетоуксусным эфиром: в этом случае легко происходит переметаллирование натрацетоуксусным эфиром вновь образовавшегося продукта моно-кетовинилирования с последующим его вторичным замещением.

В подходящих условиях реакции промежуточный продукт (I) способен и к циклизации, что имеет место в нашем случае. Циклизация может происходить в различных направлениях, из которых следует рассмотреть три — образование двух изомерных оксибензойных кислот (II) и (III) и производного α-пирона (IV):

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3COCH{=}CHCl \rightarrow \left[CH_3COCH{=}CH{-}CH\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\right] \text{(I)}$$

Что касается последнего (IV), то мы не можем утверждать, что он не образуется в процессе реакции, так как в числе побочных продуктов образуются небольшие количества веществ, структура которых еще не установлена.

Однако основное внимание нами было уделено выделению эфира салициловой кислоты, который образуется в качестве главного продукта реакции и выход которого в оптимальных условиях достигает 40%. Выбор между двумя возможными для вещества структурами (II) и (III) был сделан на основании следующих данных. Вещество давало окраску с водным раствором хлорного железа, что характерно для замещенных салициловых кислот, в то время как производные *p*-оксибензойной кислоты этой реакции не дают. При омылении вещества была выделена кристаллическая кислота, соответствующая по свойствам 4-метилсалициловой кислоте; декарбоксилирование ее дало *m*-крезол. Окончательное доказательство строения продукта конденсации как эфира 4-метилсалициловой кислоты

(II) проведено метилированием его диметилсульфатом с последующим окислением продукта метилирования (не выделенного в чистом виде). В качестве единственного продукта реакции при этом была получена метокситерефталевая кислота, чем структура (III) окончательно исключается:

Следовательно, циклизация продукта кетовинилирования (I) идет таким образом, что реагирует карбонильная группа кетовинильного остатка с метильной группой ацетильного остатка. Были предприняты специальные попытки найти второй возможный продукт циклизации (III), однако выделить это вещество не удалось; очевидно, в сколько-нибудь заметных количествах оно не образуется. Найденная нами реакция представляет интерес с препаративной точки зрения, поскольку все приемлемые методы получения 4-алкилсалициловых кислот основаны на карбонизации *m*-алкилфенолов [4, 5] или на родственных реакциях [6—9]. Источником же самих *m*-алкилфенолов служит каменноугольная смола, а удовлетворительных синтетических методов получения, в особенности для высших *m*-алкилфенолов, совершенно неизвестно. В связи с этим мы сделали попытку расширить найденную нами реакцию на получение высших гомологов 4-алкилсалициловых кислот и получили скромные, но положительные результаты. Высшие алкил-β-хлорвинилкетоны, а именно этил-, пропил- и изобутил-β-хлорвинилкетоны, реагируют в тех же условиях с ацетоуксусным эфиром по той же схеме, образуя эфиры соответствующих 4-алкилсалициловых кислот; выходы последних, однако, невелики и составляют ~ 20%. Реакция идет, очевидно, более сложно, но и в этом случае эфир замещенной салициловой кислоты выделяется без больших трудностей. Особое внимание нами и здесь было уделено вопросу строения получающегося соединения, так как в этом случае были две возможности циклизации:

$$\left[RCH_2COCH = CH - CH\begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right]$$

Было найдено, что в результате реакции образуется только один из возможных изомеров и второго изомера, несмотря на специальные поиски, обнаружить не удалось. Строение полученных веществ было доказано на примере продукта конденсации пропил-β-хлорвинилкетона с ацетоуксусным эфиром. Омыление и декарбоксилирование привели к фенолу, аналогичному по свойствам *m*-пропилфенолу. С другой стороны, метилирование диметилсульфатом и последующее окисление дало в качестве единственного продукта метокситерефталевую кислоту; это указывает на то, что ход реакции конденсации высших алкил-β-хлорвинилкетонов идет по тому же пути, по которому идет и реакция метил-β-хлорвинилкетона.

Полученные эфиры 4-алкилсалициловых кислот — бесцветные маслообразные жидкости, долгое время сохраняющиеся без изменения. При

омылении их водной щелочью получены соответствующие кислоты — твердые, хорошо кристаллизующиеся вещества (выходы 60—90%). Декарбоксилированием последних, которое гладко происходит при их пиролизе, были с хорошими выходами получены соответствующие *m*-алкилфенолы:

$$\text{R, OH-}C_6H_3\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow \text{R, OH-}C_6H_3\text{-}CO_2H \longrightarrow \text{R-}C_6H_4\text{-OH}$$

Предложенный путь синтеза недоступных *m*-алкилфенолов, несмотря на низкие выходы на первой стадии синтеза, ввиду большой доступности исходных веществ, представляет несомненный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Этиловый эфир 4-метилсалициловой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 260 г (2 мол.) ацетоуксусного эфира, 30 г (0,22 мол.) тонко измельченного поташа, 100 мл абсолютного толуола и нагревают до кипения при энергичном перемешивании. Затем в течение 8 час., не прекращая нагревания, добавляют по каплям раствор 21 г (0,2 мол.) метил-β-хлорвинилкетона в 100 мл абсолютного толуола, нагревают еще около часа и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают бензолом и из соединенных фильтратов отгоняют при 50—60 мм бензол и толуол, при 10 мм — ацетоуксусный эфир (~100 г). Остаток перегоняют в вакууме, собирая сначала широкую фракцию с т. кип. 128—150° (10—30 мм), из которой затем выделяют повторной перегонкой фракцию с т. кип. 128—132° (7 мм). После повторной перегонки этиловый эфир 4-метилсалициловой кислоты имеет следующие константы: т. кип. 129—132° (11 мм); d_4^{20} 1,0915; n_D^{20} 1,5174; выход 14,2 г (39,2% от теорет.).

Литературные данные для этилового эфира 4-метилсалициловой кислоты: т. кип. 254° (760 мм) [10]; т. кип. 133° (12 мм), d_4^{23} 1,0950 [11]

Найдено %: C 67,32; 67,26; H 7,04; 7,06
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

Этиловый эфир 4-метилсалициловой кислоты — бесцветная устойчивая при хранении жидкость, дает фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа, с водным раствором едкого натра образует белый объемистый осадок фенолята.

2. Этиловый эфир 4-этилсалициловой кислоты. Реакцию между 260 г (2 мол.) ацетоуксусного эфира, 23,7 г (0,2 мол.) этил-β-хлорвинилкетона, 30 г (0,22 мол.) поташа в толуоле проводят, как описано выше. По окончании реакции добавляют 200 мл воды, толуольный слой отделяют, промывают водой (2·100 мл), водные вытяжки извлекают эфиром (3·100 мл), эфирные вытяжки соединяют с толуольным раствором, сушат над сульфатом магния, отгоняют эфир, толуол (30 мм), остаток перегоняют в вакууме, собирая фракции (10 мм): фракция I с т. кип. до 95°, фракция II с т. кип. 95—130° и фракция III с т. кип. 130—152°. Повторной перегонкой фракции II отделяют погон, кипящий ниже 112° (9 мм); остаток объединяют с фракцией III и двукратной перегонкой выделяют вещество с т. кип. 129—133° (9 мм). После повторной перегонки этиловый эфир 4-этилсалициловой кислоты имеет следующие константы: т. кип. 141—142° (15 мм); d_4^{20} 1,0784; n_D^{20} 1,5162; выход 5,8 г (18% от теорет.). Этиловый эфир 4-этилсалициловой кислоты — бесцветная, устойчивая при хранении маслянистая жидкость, дающая фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

3. Этиловый эфир 4-пропилсалициловой кислоты. Реакцию между 286 г (2,2 мол.) ацетоуксусного эфира, 29,5 г пропил-β-хлорвинилкетона, 32 г (0,23 мол.) поташа в 250 мл абсолютного ксилола проводят, как описано выше. После обработки, описанной в предыдущем опыте, перегонкой выделяют фракцию с т. кип. 110—150° (6 мм), нагревают ее до кипения с раствором этилата натрия (3 г натрия в 50 мл абсолютного спирта) в течение 2 час., затем выливают в 1,5 л 2%-ной серной кислоты, извлекают эфиром и эфирные вытяжки сушат над сульфатом натрия. Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 135—140° (6 мм). После повторной перегонки этиловый эфир 4-пропилсалициловой кислоты имеет следующие константы: т. кип. 138—140° (6 мм); d_4^{20} 1,0836; n_4^{20} 1,5165; выход 7,7 г (17% от теорет.)

Найдено %: C 68,95; 69,14; H 7,70; 7,72
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,20; H 7,75

Этиловый эфир 4-пропилсалициловой кислоты — бесцветная жидкость, устойчивая при хранении, дающая фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

4. Этиловый эфир 4-изобутилсалициловой кислоты. Реакцию между 164 г (1,26 мол.) ацетоуксусного эфира, 18,5 г (0,12 мол.) изобутил-β-хлорвинилкетона, 30 г (0,22 мол.) поташа в 150 мл абсолютного ксилола проводят, как описано выше. После обработки, описанной при получении эфира 4-этилсалициловой кислоты, перегонкой выделяют фракцию с т. кип. 145—152° (8 мм). После повторной перегонки этиловый эфир 4-изобутилсалициловой кислоты имеет следующие константы: т. кип. 148,5—150° (9 мм); d_4^{20} 1,0878; n_D^{20} 1,5118; выход 4,9 г (18% от теорет.).

Этиловый эфир 4-изобутилсалициловой кислоты — бесцветное, устойчивое при хранении масло, дающее фиолетовую окраску со спиртовым раствором хлорного железа.

5. 4-Метилсалициловая кислота. 13,2 г (0,075 мол.) этилового эфира 4-метилсалициловой кислоты нагревают до кипения с раствором 8,4 г (0,15 мол.) едкого кали в 200 мл воды до исчезновения следов масла (~2 час.). По охлаждении раствор извлекают эфиром, через водный слой продувают воздухом для удаления следов эфира и осторожно подкисляют его 5%-ной соляной кислотой. Осадок фильтруют, промывают холодной водой и сушат в вакууме. После перекристаллизации из воды получены бесцветные иглы с т. пл. 175°. Выход 10,0 г (90% от теорет.). Литературные данные для 4-метилсалициловой кислоты: т. пл. 175° [12].

Найдено %: C 63,33; 63,31; H 5,49; 5,31
$C_8H_8O_3$. Вычислено %: C 63,15; H 5,30

4-Метилсалициловая кислота хорошо растворима в спирте, эфире, умеренно — в горячей воде, плохо — в холодной; дает фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

6. 4-Этилсалициловая кислота. Получена аналогично, омылением 1,94 г этилового эфира 4-этилсалициловой кислоты. После перекристаллизации из воды получены бесцветные иглы с т. пл. 124°; выход 1,16 г (70% от теорет.). Литературные данные для 4-этилсалициловой кислоты: т. пл. 124° [6].

4-Этилсалициловая кислота легко растворяется в спирте, эфире, очень трудно в холодной воде, легче — в горячей; дает фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

7. 4-Пропилсалициловая кислота. Получена аналогично, омылением 9,0 г этилового эфира 4-пропилсалициловой кислоты. После перекристал-

лизации из воды — бесцветные кристаллы с т. пл. 113°; выход 5,8 г (90% от теорет.)

Найдено %: C 66,76; 66,67; H 6,94; 7,02
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

4-Пропилсалициловая кислота легко растворяется в спирте, эфире, трудно растворяется в горячей воде; дает фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

8. **4-Изобутилсалициловая кислота.** Получена аналогично, омылением 2,8 г этилового эфира 4-изобутилсалициловой кислоты. После перекристаллизации из большого объема воды получены бесцветные кристаллы с т. пл. 87°; выход 1,5 г (62% от теорет.)

Найдено %: C 68,12; H 7,47
$C_{11}H_{14}O_3$ · Вычислено %: C 68,02; H 7,27

4-Изобутилсалициловая кислота хорошо растворяется в спирте и эфире, не растворяется в холодной воде, плохо растворяется в горячей. Дает фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

9. ***m*-Крезол.** 3,8 г (0,025 мол.) 4-метилсалициловой кислоты помещают в небольшую перегонную колбочку и нагревают на металлической бане. При 275° расплавившееся вещество начинает вспениваться и одновременно с декарбоксилированием отгоняется *m*-крезол. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 201—202°; d_4^{20} 1,0253; n_D^{20} 1,5317; найдено *MR* 32,66; вычислено для $C_7H_8O_3|\overline{=}$; *MR* 32,45; выход 1,7 г (63% от теорет.). Литературные данные для *m*-крезола [13]: т. кип. 201°; d_4^{20} 1,034 [14]; d_4^{18} 1,0363; n_D^{18} 1,5424.

Бензоат получен обычным способом — блестящие чешуйки с т. пл. 54° (из водного спирта).

Литературные данные для бензоата *m*-крезола: т. пл. 54° [15].

10. ***m*-Этилфенол** получен аналогично из 2,6 г 4-этилсалициловой кислоты. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 217—218°; d_4^{20} 1,0218; n_D^{20} 1,5296; найдено *MR* 36,91; вычислено для $C_8H_{10}OF_3$ *MR* 37,07; выход 1,4 г (70% от теорет.). Литературные данные для *m*-этилфенола [16]: т. кип. 217°; [17] d_4^{15} 1,0230; n_D^{15} 1,5340.

3,5-Динитробензоат получен обычным способом при нагревании вещества с 3,5-динитробензоилхлоридом в пиридине. После перекристаллизации из спирта — светложелтые таблички с т. пл. 107°

Найдено %: N 9,00; 9,08
Вычислено %: N 8,86

11. ***m*-Пропилфенол** получен аналогично из 5,8 г 4-пропилсалициловой кислоты. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 229—231°; d_4^{20} 0,9877; n_D^{20} 1,5223; найдено *MR* 42,07; вычислено для $C_9H_{12}OF_3$ *MR* 41,69; выход 3,6 г (85% от теорет.). Литературные данные для *m*-пропилфенола: т. кип. 117—118° (12 мм) [18].

Найдено %: C 79,15; 79,20; H 8,82; 8,95
Вычислено %: C 79,36; H 8,88

3,5-Динитробензоат получен обычным способом. После перекристаллизации из водного спирта — светложелтые таблички с т. пл. 75°. Литературные данные для 3,5-динитробензоата *m*-пропилфенола: т. пл. 77° [19].

12. **Метилирование и окисление 4-метилсалициловой кислоты.** 7,6 г (0,05 мол.) 4-метилсалициловой кислоты и 12 мл (0,13 мол.) диметилсульфата встряхивают в течение 30 мин. с раствором 2,5 г едкого натра в 30 мл

воды, нагревают до кипения, добавляют еще 4 г едкого натра и кипятят 4 часа. По охлаждении подкисляют, осадок фильтруют, промывают водой, растворяют в небольшом количестве 3%-ного раствора поташа и для удаления исходной 4-метилсалициловой кислоты обрабатывают добавлением небольшого количества перманганата до появления окраски раствора. Профильтрованный раствор подкисляют и выделившиеся кристаллы 2-метокси-4-метилсалициловой кислоты отфильтровывают и без дополнительной очистки подвергают окислению. Для этого 0,08 г вещества нагревают до кипения в течение 8 час. с избытком перманганата калия в 30 мл воды, разрушают избыток перманганата добавлением спирта, фильтруют, фильтрат подкисляют, извлекают эфиром. Эфирные вытяжки извлекают 25 мл 3%-ного едкого натра, через щелочной раствор продувают воздух для удаления эфира, подкисляют, выделившиеся кристаллы метокситерефталевой кислоты отфильтровывают. После перекристаллизации из воды — бесцветные кристаллы с т. пл. 280°. Литературные данные для метокситерефталевой кислоты [20]: т. пл. 281°.

13. 2-Метокси-4-пропилбензойная кислота. 1,04 г (0,006 мол.) 4-пропилсалициловой кислоты и 4 мл (0,006 мол.) диметилсульфата встряхивают в течение 45 мин. с раствором 0,5 г едкого натра в 20 мл воды, нагревают до кипения, добавляют 30 мл 10%-ного едкого натра и кипятят 6 час. После обработки, описанной в предыдущем опыте, кристаллический осадок перекристаллизовывают из водного спирта — бесцветные кристаллы с т. пл. 80,5°.

Найдено %: C 67,89; 67,73; H 7,16; 7,13
$C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 68,02; H 7,27

2-Метокси-4-пропилбензойная кислота легко растворяется в спирте, эфире, почти не растворяется в воде. Не дает окраски с раствором хлорного железа.

14. Окисление 2-метокси-4-пропилбензойной кислоты. Окисление 0,64 г вещества проводят, как описано в опыте 12. После перекристаллизации из воды получают метокситерефталевую кислоту с т. пл. 281°. Смешанная проба с веществом, полученным в опыте 12, депрессии т. пл. не дает.

ВЫВОДЫ

1. При конденсации алкил-β-хлорвинилкетонов с ацетоуксусным эфиром в присутствии поташа в инертном растворителе получены эфиры соответствующих 4-алкилсалициловых кислот. Рассмотрен возможный механизм реакции.

2. Структура полученных соединений доказана на примере метильного и пропильного гомологов их метилированием с последующим окислением, приведшим к метокситерефталевой кислоте.

3. При омылении эфиров 4-алкилсалициловых кислот водным раствором щелочи получены соответствующие кислоты. Декарбоксилирование последних с хорошими выходами дает соответствующие *m*-алкилфенолы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15. IX. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4 350; 1951, № 3, 395; 1953, № 3, 479; ДАН 93, 72 (1953). Н. К. Кочетков, ДАН 84, 289 (1952); 82, 593 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 991. А. Н. Несмеянов и Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 686. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Л. А. Матов, ДАН, 92, 85 (1953). А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН 82, 409 (1952). Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская и А. Н. Несмеянов, ДАН, 79, 799 (1951). Н. К.

Кочетков и Г. В. Александрова, ДАН 85, 1033 (1952). Н. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР ОХН, 1952, № 1, 87. Н. К. Кочетков, А. Гонсалес, А. Н. Несмеянов, ДАН 79, 609 (1951).
2. H. Rupe, E. Burckhardt, Ber. 49, 2552 (1916).
3. L. Panizzi, Gazz. chim. ital. 77, 549 (1948).
4. А. Н. Энгельгардт, И. Лачинов, ЖРФХО, 1, 220 (1869)
5. H. Pichtrenhain, Ber. 82, 405 (1949).
6. F. Tiemann, H. Schotten, Ber. 11, 767 (1878).
7. C. Schall, Ber. 12, 816 (1879).
8. R. Stolle, W. Knebel, Ber. 54, 1213 (1921).
9. I. Houben, W. Fischer, J. prakt. Chem. [2], 123, 271 (1929).
10. A. Pinner, Ber. 23, 2939 (1890).
11. K. Auwers, F. Michaelis, Ber. 47, 1296 (1914).
12. K. Niementowski, B. Rosanski, Ber. 21, 1922 (1888).
13. T. Richards, J. Mathews, J. Am. Chem. Soc. 30, 10 (1908).
14. F. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. 430, 202 (1923).
15. A. Behal, E. Choay, Bull. Soc. chim. France [3], 11, 603 (1894).
16. O. Kruber, A. Schmitt, Ber. 64, 2271 (1931).
17. М. В. Лихошерстов, А. А. Петров, С. В. Алексеев, ЖОХ 4, 1277 (1934).
18. V. Prelog, J. Wursch, K. Königsbacher, Helv. chim. acta 34, 258 (1951).
19. S. Cousin, F. Lions, C. A. 31, 6637 (1937).
20. F. Eijkmaann, Chem. Weekblad, 1, 453, (1904)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, М. И. РЫБИНСКАЯ и Н. К. КОЧЕТКОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ С АНТРАЦЕНОМ

Исследование реакции кетовинилирования показало, что β-хлорвинилкетоны, подобно хлорангидридам кислот, в присутствии катализаторов реакции Фриделя-Крафтса конденсируются с ароматическими соединениями, образуя замещенные стирилкетоны [1]. С другой стороны, β-хлорвинилкетоны легко вступают в реакцию диенового синтеза с диеновыми углеводородами (циклопентадиен, алифатические диены) [2,3]. Поэтому интересно было изучить, какой из этих двух процессов будет иметь место при взаимодействии β-хлорвинилкетонов с антраценом, молекула которого, как известно, сочетает в себе свойства ароматического соединения и диеновой системы. Оказалось, что при комнатной температуре в среде бензола метил-β-хлорвинилкетон не реагирует с антраценом; даже при продолжительном взаимодействии из реакционной смеси были выделены обратно только исходные вещества. Пятичасовое кипячение в толуоле также не дает положительных результатов.

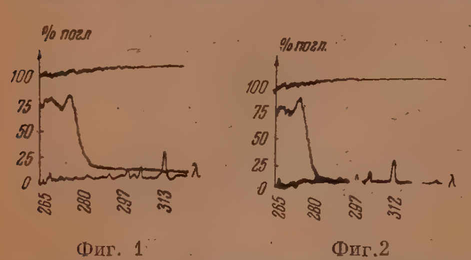
Однако картина резко меняется при использовании в этой реакции в качестве катализатора хлорного олова, взятого в эквимолекулярном количестве. При этом из реакционной среды было выделено новое вещество, анализ которого показал, что оно получилось в результате присоединения одной молекулы метил-β-хлорвинилкетона к одной молекуле антрацена. Полученное соединение обладало карбонильной группой, наличие которой подтверждалось образованием соответствующих 2,4-динитрофенилгидразона и азина. Окисление полученного аддукта перманганатом калия в ацетоне дает антрахинон. Последнее свидетельствует о том, что антрацен вступает в конденсацию с метил-β-хлорвинилкетоном своими мезоуглеродными атомами, так как известно, что окисление мезозамещенных антраценов всегда дает антрахинон [4, 5], а антрацены, замещенные в боковых ядрах, окисляются до соответствующих антрахинонкарбоновых кислот [6].

$CHClCH_2COCH_3$ (I)

H, $CHCl$, H, $CHCOCH_3$ (II)

Таким образом, для строения полученного аддукта предстояло сделать выбор между формулами (I) и (II), т. е. либо антрацен присоединяется за счет подвижного мезоводородного атома по двойной связи метил-β-хлорвинилкетона, либо идет диеновый синтез с образованием α-хлор-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана. Казалось бы, следовало отдать предпочтение формуле (I), так как известны многочисленные случаи присоединения ароматических углеводородов к α,β-ненасыщенным кетонам в присутствии катализаторов реакции Фриделя-Крафтса [7]. Однако в ходе исследования полученного аддукта нам пришлось

отказаться от этой формулы и принять формулу (II). Действительно, кривая спектра поглощения в ультрафиолете полученного нами вещества (фиг. 1) оказалась близкой по форме к кривой спектра поглощения аддукта малеинового ангидрида с антраценом (фиг. 2), причем λ_{max} у обеих кривых практически совпадают ($\lambda_{max} = 265$ и 273 mμ). Эти кривые близки по форме к кривой спектра поглощения 9,10-дигидроантрацена и совершенно отличаются от спектров антрацена и его мезозамещенных* [9].



Фиг. 1. Кривая спектра поглощения в У-Ф аддукта метил-β-хлорвинилкетона с антраценом (раствор в дихлорэтане)

Фиг. 2. Кривая спектра поглощения в У-Ф аддукта малеинового ангидрида с антраценом (раствор в дихлорэтане)

Помимо этого в нашем распоряжении имеются и чисто химические доводы в пользу формулы (II). Так, под действием щелочи аддукт антрацена с метил-β-хлорвинилкетоном отщепляет хлористый водород и дает непредельный кетон, причем свойства последнего не совпали со свойствами известного 9-антралиденацетона [10], образование которого следовало бы ожидать, если принять для аддукта формулу (I).

Найденная нами конденсация β-хлорвинилкетонов с антраценом носит довольно общий характер. В реакции были также использованы пропил-, амил- и фенил-β-хлорвинилкетоны, взаимодействие которых с антраценом в присутствии хлорного олова в среде абсолютного бензола дает соответствующие аддукты с выходом в 70—84%.

$$C_{14}H_{10} + RCOCH{=}CHCl \xrightarrow{SnCl_4} \text{аддукт (H, CHCl, H, CHCOR)}$$

где $R = CH_3—, C_3H_7—, C_5H_{11}—, C_6H_5—$

Полученные α-хлор-β-ацил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтаны представляют собой бесцветные кристаллы, которые при нагревании до 200° распадаются с выделением антрацена.

Следует особо подчеркнуть, что диеновая конденсация β-хлорвинилкетонов с антраценом проходит, и притом очень гладко, только в присутствии хлорного олова, хотя, повидимому, и другие катализаторы реакции Фриделя-Крафтса могут быть использованы в качестве катализатора в нашей реакции. Интересно, что при взаимодействии фенил-β-хлорвинилкетона с антраценом в кипящем ксилоле при пропускании хлористого водорода, как рекомендует Барнет, для получения аддуктов α,β-непредельных кислот с антраценом [11], α-хлор-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан был получен с выходом только в 17%.

Подобно метильному гомологу полученные аддукты алкил-β-хлорвинилкетонов с антраценом гладко отщепляют хлористый водород под действием твердого едкого натра в среде абсолютного эфира с образованием с хорошими выходами α-ацил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтиленов. Полученные нами α-ацил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтилены — бесцветные кристаллические вещества, а α-капроил-α,β-эндо-

* Кривые спектров поглощения снимались на спектрофотометре Дианова-Клокова [8] в лаборатории физико-химических методов исследования органических соединений кафедры органической химии МГУ.

9,10-дигидроантраценилэтилен представляет собой некристаллизующееся вязкое масло.

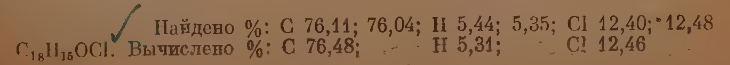
где $R = CH_3—, C_3H_7—, C_5H_{11}—$

Интересно, что аддукт фенил-β-хлорвинилкетона с антраценом в этих условиях отщепляет хлористый водород очень медленно, в результате чего получается трудно разделимая смесь исходного вещества с непредельным кетоном. С целью выделения индивидуального непредельного кетона α-хлор-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан кипятился в течение 2 час. в растворе диэтиламина. В этом случае гомогенность среды обеспечивает гладкое отщепление хлористого водорода, однако сам диэтиламин частично присоединяется по двойной связи непредельного кетона, в результате чего, наряду с α-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтиленом (выход 26,7%), образуется α-диэтиламино-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан (выход 64,3%).

При действии спиртовой щелочи на аддукт метил-β-хлорвинилкетона с антраценом был выделен α-этокси-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан. Повидимому, здесь также в первую стадию образуется непредельный кетон, который затем легко присоединяет по двойной связи молекулу спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **α-Хлор-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан.** К смеси 12,8 г антрацена и 7,5 г метил-β-хлорвинилкетона в 200 мл абсолютного бензола при энергичном перемешивании добавляли по каплям в течение одного часа 19 г хлорного олова, с первыми же каплями которого реакционная масса окрашивается в бурый цвет. Постепенно весь антрацен растворялся и выпадал в мелкий осадок комплекса. После прибавления хлорного олова смесь перемешивали еще 5 час. и затем разлагали разбавленной соляной кислотой при охлаждении реакционной колбы ледяной водой. Бензольный слой отделяли, промывали сначала несколько раз водой, затем раствором соды и снова водой. После сушки над хлористым кальцием бензол отгоняли в вакууме, а твердый остаток перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 17,8 г (87,6% от теорет.); т. пл. 145°.


Найдено %: C 76,11; 76,04; H 5,44; 5,35; Cl 12,40; 12,48
$C_{18}H_{15}OCl$. Вычислено %: C 76,48; H 5,31; Cl 12,46



Вещество представляет собой бесцветные пластинки, легко растворимые в горячей уксусной кислоте, в бензоле и ацетоне; при нагревании до 200° разлагается с выделением антрацена.

Азин получен в спиртовом растворе гидразина — бесцветный порошок, почти не растворимый в большинстве органических растворителей; т. пл. 162—164° (с разложением)

$C_{36}H_{30}N_2Cl_2$. Найдено %: N 5,29; 5,19
Вычислено %: N 5,00

2,4-Динитрофенилгидразон получен в среде ледяной уксусной кислоты и перекристаллизован из нее же; оранжевые кристаллы с т. пл. 278°

$C_{24}H_{19}O_4N_4Cl$. Найдено %: N 12,22; 12,29
Вычислено %: N 12,11

2. **α-Хлор-β-бутироил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан.** Получен аналогично из 17 г антрацена, 15,5 г пропил-β-хлорвинилкетона и 25 г хлорного олова в среде 250 мл абсолютного бензола. Выход 25 г (84,4% от теорет.); после перекристаллизации сначала из уксусной кислоты и затем из абсолютного ацетона т. пл. 93—94°

$C_{20}H_{19}OCl$. Найдено %: C 77,64; H 6,13; Cl 11,57
Вычислено %: C 77,28; H 6,16; Cl 11,40

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в горячей уксусной кислоте, бензоле, ацетоне и эфире, при нагревании ~200° разлагается с выделением антрацена.

3. **α-Хлор-β-капроил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан.** Получен аналогично из 15 г антрацена, 15 г амил-β-хлорвинилкетона и 25 г хлорного олова в 250 мл абсолютного бензола. Твердый остаток после отгонки бензола отжимали на пористой пластинке. Выход 20 г (70,1% от теорет.); после перекристаллизации сначала из ледяной уксусной кислоты и затем из ацетона т. пл. 82°

$C_{22}H_{23}OCl$. Найдено %: C 77,91; 78,11; H 6,85; 6,96; Cl 10,37; 10,66
Вычислено %: C 77,97; H 6,84; Cl 10,41

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в уксусной кислоте, бензоле, ацетоне и эфире; при нагревании ~200° разлагается с выделением антрацена.

4. **α-Хлор-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан.** Получен аналогично из 12,8 г антрацена, 12 г фенил-β-хлорвинилкетона и 19 г хлорного олова в среде 200 мл абсолютного бензола. Выход 20 г (80,6% от теорет.); т. пл. 184—186° после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты и ацетона

$C_{23}H_{17}OCl$. Найдено %: C 80,08; 80,11; H 5,18; 5,03
Вычислено %: C 80,10; H 4,96

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в уксусной кислоте, толуоле и ацетоне.

5. **Взаимодействие фенил-β-хлорвинилкетона с антраценом в присутствии хлористого водорода.** К взвеси 3 г антрацена в 50 мл абсолютного *о*-ксилола добавляли 6 г фенил-β-хлорвинилкетона и при кипячении реакционной массы пропускали в течение 10 час. ток сухого хлористого водорода. Нерастворившийся антрацен отфильтровывали, фильтрат упаривали нагреванием в вакууме (5 мм). Остаток после перекристаллизации из уксусной кислоты дает 1 г аддукта (16,8% от теорет.), т. пл. 183—185°. Смешанная проба с α-хлор-β-бензол-α,β-эндо-

9,10-дигидроантраценилэтаном депрессии температуры плавления не дает.

6. α-Ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтилен. К раствору α-хлор-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана в 100 мл абсолютного эфира добавляли 6 г мелко измельченного едкого натра и все энергично встряхивали в течение 10 час. Затем профильтрованный раствор упаривали в небольшом вакууме, твердый остаток перекристаллизовывали из абсолютного ацетона. Выход 2 г (76,9% от теорет.), т. пл. 174—175° 

Найдено %: C 87,77; 87,57; H 5,78; 5,88
$C_{18}H_{14}O$. Вычислено %: C 87,80; H 5,73

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в эфире, ацетоне и бензоле.

7. α-Бутироил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтилен. Получен аналогично при обработке 2 г α-хлор-β-бутироил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана 6 г мелко растертого едкого натра в 100 мл абсолютного эфира. Выход 1,4 г (79,5% от теорет.), после перекристаллизации из сухого ацетона т. пл. 152—153°

Найдено %: C 87,78; 87,57; H 6,50; 6,55
$C_{20}H_{18}O$. Вычислено %: C 87,55; H 6,61

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в эфире, бензоле и ацетоне.

8. α-Капроил-α,β эндо-9,10-дигидроантраценилэтилен. Получен аналогично при обработке 3 г α-хлор-β-капроил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана 10 г мелко растертого едкого натра в 50 мл абсолютного эфира. После отгонки эфира получали некристаллизующееся вязкое масло, которое сушили в вакууме (7 мм) при 80° в присутствии фосфорного ангидрида. Выход 2,5 г (96% от теорет.); n_D^{35} 1,5900

Найдено %: C 87,11; H 7,30
$C_{22}H_{20}O$. Вычислено %: C 87,37; H 7,25

H22

9. Взаимодействие α-хлор-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана с диэтиламином. К 50 мл диэтиламина добавляли 3,3 г α-хлор-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана и кипятили 2 часа с обратным холодильником, после чего оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем избыток диэтиламина отгоняли, к остатку добавляли 100—150 мл 5%-ной соляной кислоты и извлекали эфиром (водный слой сохраняли). Эфирные вытяжки несколько раз промывали 5%-ной соляной кислотой и затем водой (промывные воды сливали вместе с солянокислым раствором). Эфирный слой после сушки над сульфатом натрия и отгонки эфира дает 0,77 г (26,3% от теорет.) α-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтилена; после перекристаллизации из сухого ацетона т. пл. 162—163°

Найдено %: C 89,62; 89,59; H 5,36; 5,27
$C_{23}H_{16}O$. Вычислено %: C 89,59; H 5,23

Солянокислый водный раствор несколько раз извлекали эфиром и затем к нему добавляли 10%-ный едкий натр до выделения белого осадка. Осадок быстро отфильтровывали, промывали водой и дважды переосаждали щелочью из 5%-ного солянокислого раствора. Выход α-диэтиламино-β-бензоил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана 2,35 г (64,3% от теорет.); после перекристаллизации из водного метанола т. пл. 52—54° 

Вещество представляет собой трудно кристаллизующийся желтоватый порошок, легко растворимый в спирте, эфире, ацетоне и петролейном эфире.

Пикрат получен в метиловом спирте и перекристаллизован из него же, желто-лимонные иглы с т. пл. 187—188°

Найдено %: N 9,39; 9,54
$C_{33}H_{30}O_8N_4$. Вычислено %: N 9,18

10. α-Этокси-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтан. Смесь 0,88 г α-хлор-β-ацетил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана и 0,6 г едкого натра в 15 мл этилового спирта встряхивали при комнатной температуре 3 часа. Выпадал осадок хлористого натрия. Реакционную массу выливали в 70 мл воды; выделившийся белый осадок отфильтровывали и промывали на фильтре несколько раз водой. Выход 0,8 г (87,8% от теорет.); после перекристаллизации из ацетона т. пл. 162—164°

Найдено %: C 82,36; H 6,90
$C_{20}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 82,19; H 6,90

ВЫВОДЫ

1. β-Хлорвинилкетоны вступают в реакцию с антраценом, которая идет по схеме диенового синтеза.

2. Впервые показано, что хлорное олово является катализатором реакции диенового синтеза.

3. Полученные α-хлор-β-ацил-α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтаны являются реакционноспособными соединениями и могут служить исходными веществами для синтеза различных производных ряда α,β-эндо-9,10-дигидроантраценилэтана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Л. А. Матов, ДАН **92**, 85 (1953).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН **82**, 409 (1952).
3. Н. К. Кочетков, Г. В. Александрова, ДАН 85, 1033 (1952).
4. E. Martin, Ann. Combustibles liquides, **12**, 97 (1937); C. A. **31**, 3908 (1937).
5. O. Diels, K. Alder, S. Beekman, Ann. 486, 191 (1931).
6. М. А. Ильинский, В. А. Казакова, ЖОХ **11**, 16 (1941)
7. D. Vorländer, A. Friedberg, Ber. 56, 1144 (1923).
8. В. И. Дианов-Клоков, Зав. лаб. 3, 361 (1955); 5, 614 (1955).
9. R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds 114, 338, 339 (1951).
10. A. Mustafa, Science **112**, 440 (1950); C. A. 45, 4231 (1951).
11. E. B. Barnett, N. F. Goodnay, E. V. Weeks, J. Chem. Soc. **1935**, 1102.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 10. ДИТИОЭФИРЫ β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)ВИНИЛФОСФИНОВОЙ И β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)ВИНИЛТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

Синтез дитиоэфиров β-алкокси(фенокси)винилфосфиновой кислоты можно было осуществить одним из двух путей: 1) действием хлорангидридов β-алкокси(фенокси)винилфосфиновой кислоты на меркаптаны в присутствии пиридина или 2) действием хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновой кислоты на меркаптиды натрия.

При помощи первой реакции мы получили только дитиофениловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты; во всех остальных случаях нам не удавалось выделить веществ в чистом виде, так как при разгонке в вакууме вещества разлагались. По второму методу, который широко применялся А. Е. Арбузовым [1], нами были получены дитиоэтиловые эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот. Эти соединения являются слегка желтоватыми жидкостями, легко перегоняющимися в вакууме, растворяющимися в обычных органических растворителях, но не растворяющимися в воде. В табл. 1 приведены константы для синтезированных тиоэфиров.

Дитиоэтиловые эфиры β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновых кислот нами были получены по второму способу, они представляют собой густые желтоватые жидкости, хорошо перегоняющиеся в вакууме, легко растворяющиеся в органических веществах, но не растворяющиеся в воде. Полученные соединения приведены в табл. 2.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5—O—CH{=}CHPO(S—C_2H_5)_2$	135 (2)	1,5475	1,1366
n-$C_4H_9—O—CH{=}CHPO(S—C_2H_5)_2$	154 (2)	1,5544	1,1410
i-$C_4H_9—O—CH{=}CHPO(S—C_2H_5)_2$	145 (2)	1,5370	1,0961
i-$C_4H_9—O—CH{=}CHPO(S—C_6H_5)_2$	Т. пл. 72—73	—	—
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(S—C_2H_5)_2$	162 (1)	1,5860	1,1535

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5—O—CH{=}CHPS(S—C_2H_5)_2$	134 (1)	1,5858	1,1734
i-$C_3H_7—O—CH{=}CHPS(S—C_2H_5)_2$	136 (2)	1,5672	1,1198
i-$C_4H_9—O—CH{=}CHPS(S—C_2H_5)_2$	145 (1)	1,5662	1,1060
$C_6H_5—O—CH{=}CHPS(S—C_2H_5)_2$	155 (1)	1,6336	1,3142

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дитиоэтиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5-O- $-CH=CHPO(SC_2H_5)_2$. 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю, помещено в 150 мл абсолютного эфира и при охлаждении добавлено 9 г этилмеркаптана. На следующий день при перемешивании прибавлено 9,45 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты, растворенного в равном объеме эфира. По окончании реакции эфирный слой слит, просушен над прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено продукта 6,7 г, что составляет 55,8% (от теорет.). Температура кипения после третьей разгонки 135° (2 мм); n_D^{20} 1,5475; d_4^{20} 1,1366.

Найдено %: P 12,75; 12,77
$C_8H_{17}O_2S_2P$. Вычислено %: P 12,91

Дитиоэтиловый эфир β-н. бутоксивинилфосфиновой кислоты n-C_4H_9- $-O-CH=CHPO(SC_2H_5)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой помещено 150 мл абсолютного этилового эфира и продавлено 2 г металлического натрия в виде проволоки; затем, при охлаждении, постепенно из капельной воронки было прибавлено 9 г этилмеркаптана, растворенного в равном объеме эфира. После прибавления всего количества меркаптана в колбу было внесено несколько кусочков металлического натрия и реакционная масса была оставлена на ночь. На следующий день после двухчасового прогревания на водяной бане при 30° кусочки металлического натрия были удалены, а к охлажденной смеси было добавлено 11,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты, растворенного в 15 мл эфира. По окончании реакции эфирный слой был слит, осадок два раза обработан эфиром, фильтрат высушен над сульфатом натрия и разогнан в вакууме; т. кип. 154° (2 мм); d_4^{20} 1,1410; n_4^{20} 1,5544; выход 7,6 г, 52% (от теорет.)

Найдено %: P 11,47; 11,58
$C_{10}H_{21}O_2S_2P$. Вычислено %: P 11,56

Дитиоэтиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-C_4H_9- $-O-CH=CHPO(SC_2H_5)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты было прибавлено при перемешивании и охлаждении к меркаптиду натрия, полученному в среде абсолютного этилового эфира из 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю, и 9 г меркаптана. По окончании реакции было выделено 9 г продукта, что составляет 63% от теорет. с т. кип. 145° (2 мм); n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,0961.

Найдено %: P 11,34; 11,41
$C_{10}H_{21}O_2S_2P$. Вычислено %: P 11,56

Дитиофениловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9-O-CH=CHPO(SC_6H_5)_2$. В 150 мл сухого бензола было прилито 7,2 г пиридина, 10 г тиофенола и при перемешивании и незначительном охлаждении из капельной воронки в течение часа прибавлено 10 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты, растворенного в 10 мл бензола. После прибавления всего количества хлорангидрида смесь оставлена на ночь. На следующий день осадок хлоргидрата пиридина был отделен. Фильтрат обработан 3%-ным раствором соды и высушен сульфатом натрия. После отгонки бензола было выделено 12 г сырого кристаллического продукта. Перекристаллизацией из петролейного эфира получено 10 г вещества (60% от теорет.) с т. пл. 72—73°.

Найдено %: C 59,43; 59,49; H 5,93; 6,09
$C_{18}H_{21}O_2PS_2$. Вычислено %: C 59,34; H 5,77

Дитиоэтиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты C_6H_5— O — —CH = CHPO $(SC_2H_5)_2$. 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю, помещено в трехгорлую колбу, содержащую 200 мл абсолютного этилового эфира, и при охлаждении и медленном перемешивании постепенно прибавлено 9,5 г этилмеркаптана в 20 мл эфира. Полученный меркаптид оставлен на ночь. На следующий день при перемешивании прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. По окончании реакции эфирный слой слит. Фильтрат просушен над прокаленным сульфатом натрия и разогнан. Выделено 9 г вещества с т. кип. 162° (1 мм); n_D^{20} 1,5860; d_D^{20} 1,1535;

Найдено %: P 10,55; 10,74
$C_{12}H_{17}O_2S_2P$. Вычислено %: P 10,76

Дитиоэтиловый эфир β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты C_2H_5 — —O — CH = CH — PS $(SC_2H_5)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой в среду абсолютного эфира помещено 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю. При охлаждении и слабом перемешивании прибавлено 9,5 г этилмеркаптана, растворенного в равном объеме эфира. На следующий день после часового прогревания на водяной бане при температуре 30—35° к полученному этилмеркаптиду натрия из капельной воронки прибавлено 10,2 г хлорангидрида β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты. По окончании прибавления хлорангидрида смесь оставлена на ночь, а затем прогрета при 30—35° 2 часа. Осадок отфильтрован, фильтрат просушен над прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 8,4 г вещества (65,9% от теорет.) с т. кип. 134° (1 мм.); n_D^{20} 1,5858; d_4^{20} 1,1734

Найдено %: C 37,46; 37,21; H 6.41; 6,29
$C_8H_{17}OPS_3$ Вычислено %: C 37,50; H 6,60

Дитиоэтиловый эфир β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты i-C_3H_7 —O— CH = CH — PS $(SC_2H_5)_2$. 10,95 г хлорангидрида β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты, растворенного в 15 мл эфира, было прибавлено к этилмеркаптиду натрия, приготовленному из 2,3 г металлического натрия и 9 г этилмеркаптана в 300 мл абсолютного этилового эфира. По окончании прибавления хлорангидрида реакционная смесь была оставлена на ночь. На следующий день после прогревания на водяной бане при 30° эфирный слой был слит, фильтрат просушен над сульфатом натрия. Выделено 8 г вещества (59,2% от теорет.) с т. кип. 136° (2 мм); n_D^{20} 1,5672; d_4^{20} 1,1198.

Найдено %: C 40,09; 40,34 H 6,48; 6,73
$C_9H_{19}OPS_3$. Вычислено %: C 40 00; H 7,03

Дитиоэтиловый эфир β-изобутоксивинилтиофосфиновой кислоты i-C_4H_9 — O — CH = CHPS $(SC_2H_5)_2$. Из 9 г этилмеркаптана и 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю, был получен этилмеркаптид натрия, к которому постепенно прибавлено в течение 2 час. 11,65 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты. По окончании реакции смесь была оставлена на ночь. На следующий день после прогревания эфирный слой слит и разогнан в вакууме. Выделено чистого вещества 8,6 г, или 60% от теорет., с т. кип. 145° (1 мм); n_D^{20} 1,5662; d_4^{20} 1,1060.

Найдено %: C 42,63; 42,76; H 7,27; 7,36
$C_{10}H_{21}OPS_3$. Вычислено %: C 42,25; H 7,39

Дитиоэтиловый эфир β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты C_6H_5 — — O — CH = CHPS(SC_2H_5)$_2$. 12,65 г хлорангидрида β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты, растворенного в 15 мл абсолютного эфира, было прибавлено при перемешивании и охлаждении к этилмеркаптиду натрия, приготовленному из 2,3 г металлического натрия и 9,5 г этилмеркаптана в 250 мл абсолютного эфира. После прибавления всего количества хлорангидрида реакционная смесь была оставлена на ночь. На следующий день после 2-часового прогревания при 20° эфирный слой был слит и разогнан в вакууме. Получено 7,2 г продукта (47% от теорет.) с т. кип. 155° (1 мм); n_D^{20} 1,6336; d_4^{20} 1,3142.

Найдено %: P 10,40; 10,27
$C_{12}H_{17}OPS_3$. Вычислено %: P 10,19

ВЫВОДЫ

1. При действии хлорангидридов β-этоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот на этилмеркаптид натрия были получены дитиоэтиловые эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот.

2. Дитиоэтиловые эфиры β-этоксивинилтиофосфиновой, β-изопропоксивинилтиофосфиновой, β-н.бутоксивинилтиофосфиновой, β-феноксивинилтиофосфиновой кислот синтезированы взаимодействием этилмеркаптидов натрия с соответствующими хлорангидридами.

3. Дитиофениловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты был приготовлен действием хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты на фенилмеркаптан в присутствии пиридина.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступила
11. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 225.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 11. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Полные эфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот были нами получены взаимодействием хлорангидридов со спиртами в присутствии пиридина в среде бензола по методу Милобендзского и Сахновского [1]

$$ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2+2ROH+2C_5H_5N=$$
$$=ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OR)_2+2C_5H_5\cdot N\cdot HCl.$$

По этой реакции получены метиловые, этиловые, н.пропиловые, изопропиловые, н.бутиловые, изобутиловые, аллиловые, н.гексиловые, н.гептиловые, β-метоксиэтиловые и β-этоксиэтиловые эфиры β-метоксиэтоксивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-н.бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислот с выходом до 88%. Полные эфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот — бесцветные жидкости, легко

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OCH_3)_2$	124 (1)	1,4590	1,1747	77,9
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$	134 (1)	1,4525	1,1067	76
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	143 (1)	1,4510	1,0585	88
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	134 (2)	1,4469	1,0529	77
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	153 (1)	1,4518	1,0354	75
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	148 (1)	1,4500	1,0341	77
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	160 (2)	1,4789	1,1082	80
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	180 (1)	1,4540	1,0004	80
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_7H_{15}\text{-}n)_2$	190 (1)	1,4562	0,9845	62
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2OCH_3)_2$	171 (1)	1,4620	1,1467	70
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	175 (1)	1,4570	1,1088	76

перегоняются в вакууме, растворяются во многих органических растворителях, некоторые растворяются и в воде. Все эфиры очень устойчивы при хранении. В табл. 1—3 приведены константы для синтезированных эфиров.

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OCH_3)_2$	126 (2)	1,4528	1,1429	76
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	133,5 (2)	1,4512	1,0812	78
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	140 (2)	1,4510	1,0470	80
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	125 (2)	1,4452	1,0341	72
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i_2)$	143 (2)	1,4492	1,0159	82
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	138,5 (2)	1,4702	1,0854	77
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_7H_{15}\text{-}n)_2$	200 (1)	1,4546	0,9745	88
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OCH_2—CH_2—OCH_3)_2$	163 (1)	1,4602	1,1279	84
$C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OCH_2—CH_2—OC_2H_5)_2$	180 (1)	1.4546	1,0917	86

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OCH_3)_2$	132 (1)	1,4565	1,1100	77
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	155 (2)	1,4519	1,0815	79
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	163 (2)	1,4529	1,0199	83
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	180 (2)	1,4532	1,0008	88
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(O—C_4H_9\text{-}i)_2$	172 (2)	1,4512	1,0002	83
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	152 (1)	1,4860	1,0530	71
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	202 (2)	1,4550	0,9794	85
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OC_7H_{15}\text{-}n)_2$	207 (1)	1,4553	0,9644	89
$n\text{-}C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH{=}CHPO(OCH_2—CH_2—O—CH_2H_5)_2$	193 (2)	1,4561	1,0643	87

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЯ ЧАСТЬ

Эфиры β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OCH_3)_2$. В колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещены 100 мл сухого бензола, 8,5 г абсолютного метилового спирта и 8 г пиридина. При перемешивании и охлаждении постепенно прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. На следующий день хлоргидрат пиридина отфильтрован, фильтрат промыт 3%-ным раствором соды и просушен над сернокислым натрием. После вакуумной разгонки выделено 8,5 г вещества (79% от теорет.) с т. кип. 124° (1 мм); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,1747

Найдено %: P 14,56; 14,60
$C_7H_{15}O_5P$. Вычислено %: P 14,76

Другие эфиры получались так же, как метиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты.

Этиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_2H_5)_2$. К 5 г абсолютного этилового спирта, 8 г пиридина, растворенных в 80 мл сухого бензола, при перемешивании и охлаждении прибавлено 10,95 г хлорангидрида

β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 9 г вещества (76% от теорет.) с т. кип. 134° (1 мм); n_D^{20} 1,4525; d_D^{20} 1,1067.

Найдено %: P 12,97; 13,00
$C_9H_{19}O_5P$. Вычислено %: P 13,02

н.Пропиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. 12 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено при перемешивании к смеси, состоящей из 100 мл сухого бензола, 8,6 г пиридина и 6,6 г абсолютного н.пропилового спирта. Выделено 12,9 г вещества (88% от теорет.) с т. кип. 143° (1 мм); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,0585

Найдено %: P 11,54; 11,34
$C_{11}H_{23}O_5P$. Вычислено %: P 11,65

Изопропиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. 15 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты, растворенные в 15 мл бензола, прибавлены к 8,5 г абсолютного изопропилового спирта и 11 г пиридина. Выделено 14,5 г (77%) вещества с т. кип. 134° (2 мм); n_D^{20} 1,4469; d_4^{20} 1,0529

Найдено %: P 11,39; 11,33
$C_{11}H_{23}O_5P$. Вычислено %: P 11,65

н.Бутиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. К смеси из 7,4 г абсолютного н.бутилового спирта, 8 г пиридина прибавлено 10,95 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Разгонкой в вакууме выделено 12 г вещества (80% от теорет.) с т. кип. 153° (1 мм): n_D^{20} 1,4518; d_4^{20} 1,0354

Найдено %: P 10,27; 10,54
$C_{13}H_{27}O_5$. Вычислено %: P 10,54

Изобутиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(O-C_4H_9\text{-}i)_2$. 12 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к смеси, состоящей из 8,5 г абсолютного изобутилового спирта, 8,6 г сухого пиридина и 80 мл бензола. Выделено 12,5 г вещества (77% от теорет.) с т. кип. 148° (1 мм); n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0341

Найдено %: P 10,52; 10,55
$C_{13}H_{27}O_5P$. Вычислено %: P 10,54

Аллиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$. К 4,8 г абсолютного аллилового спирта, 7 г пиридина прибавлено 9 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 8 г вещества с т. кип. 160° (2 мм); n_D^{20} 1,4789; d_4^{20} 1,1082

Найдено %: P 11,36; 11,41
$C_{11}H_{19}O_5P$. Вычислено %: P 11,45

н.Гексиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. 10,95 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 10,3 г абсолютного гексилового спирта, 8 г пиридина и 120 мл сухого бензола. По окончании реакции выделено 14 г вещества (80% от теорет.) с т. кип. 180° (1 мм); n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 1,0004

Найдено %: P 8,71; 8,56
$C_{17}H_{35}O_5P$. Вычислено %: P 8,85

н.Гептиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO $(OC_7H_{15}$-*n*$)_2$. К смеси из 8,5 г абсолютного гептилового спирта, 5,5 г пиридина и 100 мл бензола прибавлено 7,5 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. После разгонки в вакууме выделено 9,3 г вещества (79% теорет.) с т. кип. 190° (1 мм); n_D^{20} 1,4562; d_4^{20} 0,9845

Найдено: %: C 59,93; 59,86; H 10,36; 10,52
$C_{19}H_{39}O_5P$. Вычислено %: C 60,31; H 10,31

β-Этоксиэтиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OCH_2$—CH_2—$OC_2H_5)_2$. 15 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к смеси, состоящей из 12,5 г моноэтилового эфира этиленгликоля, 11 г пиридина и 120 мл сухого бензола. При разгонке в вакууме выделено 17 г вещества (76% от теорет.) с т. кип. 175° (1 мм); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1.1088

Найдено %: P 9,48; 9,32
$C_{13}H_{27}O_7P$. Вычислено %: P 9,50

Эфиры β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OCH_3)_2$. 9 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к смеси, состоящей из 2,5 г абсолютного метилового спирта, 6,2 г пиридина, растворенной в 60 мл сухого бензола. Выделено 6,6 г вещества (76% от теорет.) с т. кип. 126° (2 мм); n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 1,1429

Найдено %: C 42,47; 42,60; H 7,69; 7,64
$C_8H_{17}O_5P$. Вычислено %: C 42,85; H 7,58

Этиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_2H_5)_2$. Из 11,65 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты, 8 г пиридина и 5 г абсолютного этилового спирта было выделено 9,8 г вещества (78% от теорет.) с т. кип. 133,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4512; d_4^{20} 1,0812

Найдено %: C 47,09; 47,08; H 8,30; 8,30
$C_{10}H_{21}O_5P$. Вычислено %: C 47,61; H 8,32

н.Пропиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO $(OC_3H_7$-*n*$)_2$. К 6,8 г пиридина, 5,2 г абсолютного н. пропилового спирта, растворенным в 100 мл сухого бензола, прибавлено 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 9,7 г вещества (80% от теорет.) с т. кип. 140° (2 мм); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,0470

Найдено %: C 51,34; 51,75; H 9,00; 9,25
$C_{12}H_{25}O_5P$. Вычислено %: C 51,42; H 8,92

Изопропиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_3H_7$-*i*$)_2$. К 8 г изопропилового спирта и 11 г пиридина прилито 15 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. По окончании реакции и последующей разгонки в вакууме выделено 13 г вещества (72% от теорет.) с т. кип. 125° (2 мм); n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 1,0341

Найдено %: C 51,39; 51,76; H 9,10; 9,02
$C_{12}H_{25}O_5P$. Вычислено %: C 51,42; H 8,92

Изобутиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_4H_9$-*i*$)_2$. 11,65 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 7,5 г абсолютного

изобутилового спирта и 8 г пиридина. По окончании реакции выделено вещества 12,6 г (82% от теорет.) с т. кип. 143° (2 мм); n_D^{20} 1,4492; d_4^{20} 1,0159

Найдено %: P 9,89; 9,97
$C_{14}H_{29}O_5P$. Вычислено %: P 10,06

Аллиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH = CHPO(OC_3H_5)_2$. К охлажденной смеси, состоявшей из 5 г абсолютного аллилового спирта, 7 г пиридина и 70 мл сухого бензола, прилито 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено в результате вакуумной разгонки 9 г вещества (77% от теорет.) с т. кип. 138,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4702; d_4^{20} 1,0854

Найдено %: C 52,10: 51,83; H 7,86; 8,04
$C_{12}H_{21}O_5P$. Вычислено %: C 52,17; H 7,60

н.Гептиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5 - O - CH - CH_2 - O - CH = CHPO(OC_7H_{15}\text{-}n)_2$. К 11,7 г абсолютного гептилового спирта и 8 г пиридина, растворенным в 110 мл бензола, прилито 11,65 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 17 г вещества с т. кип. 200° (1 мм); n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,9745

Найдено %: C 61,64; 61,79; H 10,52; 10,53; P 7,86; 7,67;
$C_{20}H_{41}O_5P$. Вычислено %: C 61,22; H 10,45; P 7,90

β-Метоксиэтиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH = CHPO(OCH - CH_2 - OCH_3)_2$. 11,65 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты введено в реакцию с 7 г метилового эфира этиленгликоля и 8 г пиридина, растворенных в 100 мл бензола.

При разгонке в вакууме выделено 13,2 г вещества (84% от теорет.) с т. кип. 163° (1 мм); n_D^{20} 1,4602; d_4^{20} 1,1279

Найдено %: P 9,57; 9,67
$C_{12}H_{25}O_7P$. Вычислено %: P 9,93

β-Этоксиэтиловый эфир β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH = CHPO(OCH_2 - CH_2 - OC_2H_5)_2$. Из 8 г этилового эфира этиленгликоля, 7 г пиридина и 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты было выделено 12 г вещества (86% от теорет.) с т. кип. 180° (1 мм); n_D^{20} 1,4565; d_4^{20} 1,0917

Найдено %: C 49.55; 49,42; H 8,68; 8,90
$C_{14}H_{20}O_7P$. Вычислено %: C 49,41; H 8,52

Эфиры β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH = CHPO(OCH_3)_2$. Из 2,5 г абсолютного метилового спирта, 6,2 г пиридина и 10 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты было получено 7,4 г вещества (77% от теорет.) с т. кип. 132° (1 мм); n_D^{20} 1,4565; d_4^{20} 1,1100

Найдено %: C 47,41; 47,61; H 8,41; 8,61
$C_{10}H_{21}O_5P$. Вычислено %: C 47,61; H 8,33

Этиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH = CHPO(OC_2H_5)_2$. 13,5 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты при перемешивании и охлаждении прибавлено к 4,8 г абсолютного этилового спирта и 7 г пи-

ридина, растворенным в 80 мл сухого бензола. Выделено 11,5 г вещества (79% от теорет.) с т. кип. 155° (2 мм); n_D^{20} 1,4519; d_4^{20} 1,0815

Найдено %: C 51,86; 51,82; H 9,12; 9,23
$C_{12}H_{25}O_5P$. Вычислено: %: C 51,42; H 8,90

н. Пропиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_3H_7$-$n)_2$. К охлажденной смеси, состоящей из 4,6 г абсолютного н. пропилового спирта, 6,2 г пиридина и 100 мл сухого бензола, прибавлено 10 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 9,5 г вещества (83% от теорет.) с т. кип. 163° (2 мм); n_D^{20} 1,4529; d_4^{20} 1,0199

Найдено %: C 54,48; 54,68; H 9,72; 9,74; P 10,58; 10,35
$C_{14}H_{29}O_5P$. Вычислено: %: C 54,54; H 9,41; P 10,06

н. Бутиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_4H_9$-$n)_2$. 12 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 6,7 г абсолютного н. бутилового спирта и 8 г пиридина. В результате проведенной реакции получено 13,5 г вещества (88% от теорет.) с т. кип. 180° (2 мм); n_D^{20} 1,4532; d_4^{20} 1,0008

Найдено %: C 56,90; 57,14; H 10,68; 10,04; P 8,86; 9,17
$C_{16}H_{33}O_5P$. Вычислено %: C 57,14; H 9,82; P 9,22

Изобутиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_4H_9$-$i)_2$. К 7,5 г абсолютного изобутилового спирта, 8 г пиридина, растворенным в 75 мл бензола, прибавлено 13,5 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 14,2 г вещества (83% от теорет.) с т. кип. 172° (2 мм); n_D^{20} 1,4512; d_4^{20} 1,0002

Найдено %: C 57,33; 57,28; H 10,21; 10,20; P 8,71; 8,90
$C_{16}H_{33}O_5P$. Вычислено %: C 57,14; H 9,82; P 9,22

Аллиловый эфир β-н. бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_3H_5)_2$. 10 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к охлажденной смеси, состоящей из 4,5 г абсолютного аллилового спирта, 6,5 г пиридина и 120 мл сухого бензола. Получено 8,2 г вещества (72% от теорет.) с т. кип. 152° (1 мм); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0530

Найдено %: C 55,32; 55,48; H 8,39; 8,35; P 9,79; 9,88
$C_{14}H_{25}O_5P$. Вычислено %: C 55,26; H 8,22; P 10,19

н. Гексиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_6H_{13}$-$n)_2$. К 8 г абсолютного гексилового спирта, 7,8 г пиридина и 100 мл бензола прибавлено 10 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 12,7 г вещества (85% от теорет.) с т. кип. 202° (2 мм); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 0,9794

Найдено %: C 60,92; 61,02; H 10,75; 10,82
$C_{20}H_{11}O_5P$. Вычислено %: C 61,22; H 10,45

н. Гептиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9 — O — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO(OC_7H_{15}$-$n)_2$. К 11,8 г абсолютного гептилового спирта, 8 г пиридина, растворенным в 85 мл сухого бензола, прилито 13,1 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинил-

фосфиновой кислоты. Выделено 18,6 г вещества (89% от теорет.) с т. кип. 207° (1 мм); n_D^{20} 1,4553; d_4^{20} 0,9644

Найдено %: C 63,10; 63,10; H 10,75; 10,71; P 7,53; 7,55
$C_{22}H_{45}O_5P$. Вычислено %: C 62,85; H 10,70; P 7,32

β-Этоксиэтиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-O-C_2H_5)_2$. 13,5 хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля и 8 г пиридина, растворенным в 100 мл сухого бензола. Выделено 16,5 г вещества (87% от теорет.) с т. кип. 193° (2 мм); n_D^{20} 1,4561; d_4^{20} 1,0643.

Найдено %: C 52,00; 51,77; H 9,29; 9,32; P 8,77; 8,71
$C_{16}H_{33}O_7P$. Вычислено %: C 52,18; H 8,96; P 8,42

ВЫВОДЫ

Получено и охарактеризовано 29 полных эфиров β-метоксиэтоксивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polsk. 15, 34 (1917).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 12. ТЕТРААЛКИЛДИАМИДЫ β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

При взаимодействии диалкиламинов с хлорангидридами β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот образуются почти с количественными выходами тетраалкилдиамиды β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот.

Нами были получены и охарактеризованы тетраметилдиамиды, тетраэтилдиамиды, тетра-н. пропилдиамиды. тетра-н. бутилдиамиды и дипиперидиды β-метоксиэтокскивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислот. Это жидкости, легко перегоняются в вакууме, растворяются во всех органических растворителях, некоторые из них растворяются и в воде. Все тетраалкилдиамиды β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот устойчивы при хранении.

Константы тетраалкилдиамидов β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	144 (2)	1,4808	1,0879	56
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	153 (2)	1,4765	1,0191	59
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$	160 (1)	1,4733	0,9932	65
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	183 (1)	1,4710	0,9741	75
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2]_2$	187 (1)	1,5101	1,1026	84
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	143 (2)	1,4770	1,0545	72
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	146 (1)	1,4749	1,0108	78
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$	163 (2)	1,4721	0,9822	83
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	180 (1)	1,4705	0,9579	93
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2]_2$	185 (2)	1,5062	1,0851	96
$n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH_2-\ \ -CH=CHPO[N(CH_3)]_2$	175 (2)	1,4758	1,0274	71
$n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH_2-\ \ CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	179 (2)	1,4730	0,9948	87

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметилдиамид β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, охлажденную льдом с солью, прилито 13 г диметиламина, растворенного в 100 мл петролейного эфира. При перемешивании постепенно прилито 15,8 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. На следующий день, после двухчасового прогревания на водяной бане при 30° хлоргидрат диметиламина отфильтрован, фильтрат обработан 10%-ным раствором соды и высушен над поташом. В результате вакуумной разгонки выделено 9,5 г вещества (56% от теорет.) с т. кип. 144° (2 мм); n_D^{21} 1,4808; d_4^{20} 1,0879

Найдено %: P 12,97; 13,04
$C_9H_{21}O_3PN_2$. Вычислено %: P 13,26

Другие тетраалкилдиамиды были получены в условиях, описанных выше.

Тетраэтилдиамид β-метоксиэтоксивинилфосфинокой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$. К 15 г диэтиламина, растворенным в 120 мл смеси петролейного эфира и бензола, прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 8,6 г вещества с т. кип. 153° (2 мм); n_D^{20} 1,4765; n_4^{20} 1,0191

Найдено %: P 10,60; 10,52
$C_{13}H_{29}O_3PN_2$. Вычислено %: P 10,61

Тетрапропилдиамид β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$. Из 8,13 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты и 16 г дипропиламина было получено 8,5 г вещества (65% от теорет.) с т. кип. 160° (1 мм); n_D^{20} 1,4733; d_4^{20} 0,9932

Найдено %: P 8,81; 8,98
$C_{17}H_{37}O_3PN_2$, Вычислено %: P 8,90

Тетрабутилдиамид β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$. К 30 г н. дибутиламина прилито 10,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 15 г вещества (75% от теорет.) с т. кип. 183° (1 мм); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,9741

Найдено %: N 6,64; 6,65
$C_{21}H_{45}O_3N_2P$. Вычислено %: N 6,93

Дипиперидид β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO\left[N\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle CH_2\right]_2$. К 10,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено 20 г пиперидина. Выделено 14,4 г вещества (84% от теорет.) с т. кип. 187° (1 мм); n_D^{20} 1,5101; d_4^{20} 1,1026

Найдено %: P 9,47. 9,53
$C_{15}H_{27}O_3PN_2$. Вычислено %: P 9,80

Тетраметилдиамид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$. В охлажденную льдом

смесь петролейного эфира и бензола влито 9 г диметиламина. К смеси прилито 10,65 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 8,2 г вещества (72% от теорет.) с т. кип. 143° (2 мм); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,0545

Найдено %: N 11,20; 10,59
$C_{10}H_{23}O_3PN_2$. Вычислено %: N 11,20

Тетраэтилдиамид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$. К 12,5 г диэтиламина прибавлено 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 10 г вещества (78% от теорет.) с т. кип. 146° (2 мм); n_D^{20} 1,4749; d_4^{20} 1,0108

Найдено %: N 8,96; 9,13
$C_{14}H_{31}O_3PN_2$. Вычислено %: N 9,15

Тетрапропилдиамид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$. 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 18 г дипропиламина. Выделено 12,8 г вещества (83% от теорет.) с т. кип. 163° (2 мм); n_D^{20} 1,4721; d_4^{20} 0,9822

Найдено %: N 7,61; 7,65
$C_{18}H_{39}O_3PN_2$. Вычислено %: N 7,73

Тетрабутилдиамид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$. К 23 г н. дибутиламина прилито 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Синтезировано 16,5 г вещества (93% от теорет.) с т. кип. 180° (1 мм); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,9579

Найдено %: N 6,86; 6,63
$C_{22}H_{47}O_3PN_2$. Вычислено %: N 6,69

Дипиперидид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5-O-

$$-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO\left[N\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}CH_2\right]_2$$

. Из 10 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты и 15 г пиперидина выделено 13,5 г вещества (96% от теорет.) с т. кип. 185° (1 мм); n_D^{20} 1,5062; d_4^{20} 1,0851

Найдено %: N 8,58; 8,77
$C_{16}H_{31}O_3PN_2$. Вычислено %: N 8,48

Тетраметилдиамид β-бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$. К охлажденной льдом смеси из петролейного эфира и бензола прилито 9 г диметиламина, а затем постепенно при перемешивании прибавлено 12 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 9 г вещества (71% от теорет.) с т. кип. 175° (2 мм); n_D^{20} 1,4758; d_4^{20} 1,0274

Найдено %: P 10,82; 11,02
$C_{12}H_{27}O_3PN_2$. Вычислено %: P 11,15

Тетраэтилдиамид β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$. Из 13,5 г хлорангидрида β-н. бутоксивинилфосфиновой кислоты и 15 г диэтиламина по-

лучено 15 г. вещества (87% от теорет.) с т. кип. 179° (2 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,9948

Найдено %: P 9,20; 9,21
$C_{16}H_{35}O_3PN_2$. Вычислено %: P 9,28

ВЫВОДЫ

Синтезировано и охарактеризовано 12 тетраалкилдиамидов β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11. VI. 1954

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. М. БРАЙНИНА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СИНТЕЗ БРОМИСТЫХ АЛКОКСИТИТАНОВ И ХЛОРИСТЫХ АЛКОКСИПОЛИТИТАНОКСАНОВ

Для синтеза хлористых алкоксититанов в последние годы предложен ряд методов, сделавших доступными соединения этого типа, содержащие один, два или три атома хлора в молекуле [1—3, 9,11, 13—16]. Среди бромистых алкоксититанов известны лишь двухбромистые диалкоксититаны в виде их двойных соединений со спиртами состава: $(RO)_2TiBr_2 \cdot ROH$. Эти соединения получены двумя из авторов данной статьи и Ногиной [1] действием брома на алкилортотитанаты.

Получению и изучению органополититаноксанов посвящено небольшое число статей и патентов [4—8, 12, 17]. Было найдено, что полимерные соединения образуются при термическом разложении алкилортотитанатов [4—6, 12]. При термическом разложении н. бутилортотитаната, кроме титансодержащего полимера, образуются по одним данным бутиловый спирт и масляный альдегид [6]; по другим — бутиловый спирт и бутилен [5, 12]. Термический распад алкилортотитанатов не может явиться удобным путем синтеза полититаноксанов, так как реакция требует длительного нагревания при высокой температуре и не контролируема [5].

Другим способом получения соединений, содержащих полититаноксановую цепь, является действие воды на алкилортотитанаты [6—8, 17]. По литературным данным [7, 17], при действии воды на н. бутилортотитанат образуются линейные полимеры во всех случаях, когда молярное отношение взятых в реакцию воды и эфира не превышает единицы. В тех же работах утверждается, что при упомянутом отношении воды и эфира образуются полимеры со средней степенью полимеризации (оцененной по содержанию титана в полимере), отвечающей вычисленной по уравнению:

$$n\,(RO)_4\,Ti + (n-1)\,H_2O \rightarrow (RO)_{2n+2}\,Ti_nO_{n-1} + 2\,(n-1)\,ROH.$$

По нашим данным [8], при взаимодействии 1 мол. воды и 2 мол. этилортотитаната образуется не гексаэтоксидититаноксан $(C_2H_5O)_6Ti_2O$, в соответствии с данным уравнением, а октаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$.

Исследование алкоксиполититаноксанов представляет определенные трудности, связанные с тем, что в большинстве случаев эти вещества являются очень вязкими жидкостями, разлагающимися при перегонке в вакууме (2—3 мм). Очистка этих соединений другими методами затруднена их крайне легкой гидролизуемостью. Определение молекулярного веса этих веществ обычно не дает однозначных данных, так как алкоксиполититаноксаны в растворах ассоциированы и степень ассоциации зависит от концентрации. Алкоксиполититаноксаны характеризуются тем, что в них каждое звено полититаноксановой цепи, содержащее один атом титана, является полифункциональным, что затрудняет установление строения этих соединений.

На данной стадии развития этой области особый интерес представляют алкоксиполититаноксаны, содержащие небольшое число атомов титана в полититаноксановой цепи, так как такие соединения могут быть легче

выделены и идентифицированы. К настоящему времени, кроме описанного нами октаэтокситрититаноксана [8], в литературе упомянуто о получении гекса-н. бутоксидититаноксана [12, 7] $(n\text{-}C_4H_9O)_6Ti_2O$ и гексааллилоксидититаноксана [6] $(C_3H_5O)_6Ti_2O$. Гекса-н. бутоксидититаноксан получен как при термическом разложении н. бутилортотитаната, так и действием воды на указанный эфир [12]. Это соединение никак не очищалось, его состав установлен только анализом на титан.

При термическом разложении аллилортотитаната получен остаток, который по анализу на титан грубо отвечает гексааллилоксидититаноксану; найденный для него молекулярный вес значительно отличается от вычисленного [6].

Какие-либо органополититаноксаны, содержащие галоид, не описаны.

Октаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$, полученный нами гидролизом этилортотитаната, является кристаллическим веществом и может быть очищен перекристаллизацией из спирта или бензола; его состав установлен анализом на углерод, водород и титан [8]. Определение молекулярного веса этого соединения в достаточно разбавленных растворах в бензоле криоскопическим методом дает величину, близкую к вычисленной [8].

В настоящей работе мы описываем превращение октаэтокситрититаноксана в другие октаалкокситрититаноксаны методом переэтерификации по схеме:

$$(C_2H_5O)_8\,Ti_3O_2 + 8\,ROH \rightarrow (RO)_8\,Ti_3O_2 + 8\,C_2H_5OH,$$

где $R = n\text{-}C_4H_9$; $n\text{-}C_6H_{13}$.

Полученные окта-н. бутокси- и окта-н. гексокситрититаноксаны оказались вязкими жидкостями. При попытке перегнать их в вакууме при 2—5 мм были получены н. бутилортотитанат и н. гексилортотитанат соответственно. Далее было показано, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств октаэтокситрититаноксана и хлористого ацетила образуются хлористый гептаэтокситрититаноксан и этилацетат по уравнению (ср. с [14]):

$$(C_2H_5O)_8\,Ti_3O_2 + CH_3COCl \rightarrow (C_2H_5O)_7\,Ti_3O_2Cl + CH_3CO_2C_2H_5.$$

При взаимодействии октаалкокситрититаноксанов с 2 мольэквивалентами хлористого ацетила получены двухлористые гексаалкокситрититаноксаны и этилацетат по уравнению:

$$(RO)_8Ti_3O_2 + 2\,CH_3COCl \rightarrow (RO)_6\,Ti_3O_2Cl_2 + 2\,CH_3CO_2R,$$

де $R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_6H_{13}$.

Из всех хлорсодержащих трититаноксанов только соединения, содержащие этоксильные группы, оказались твердыми веществами, остальные представляют собой вязкие жидкости. Положение хлора в этих соединениях не исследовалось. При перегонке в вакууме двухлористых гексаалкокситрититаноксанов отгоняется соответствующий хлористый триалкоксититан.

Далее нами была изучена реакция, обратная диспропорционированию для целей синтеза бромистых алкоксититанов. При взаимодействии этилортотитаната и четырехбромистого титана при комнатной температуре в зависимости от соотношения взятых в реакцию компонентов были получены бромистые этоксититаны по уравнениям

$$(RO)_4\,Ti + TiBr_4 \rightarrow 2\,(RO)_2\,TiBr_2,$$

$$(RO)_4\,Ti + 3TiBr_4 \rightarrow 4ROTiBr_3.$$

Так же, как и в случае реакции алкилортотитанатов с четыреххлористым титаном [2, 3], можно проводить эту реакцию в присутствии вычисленного количества пиперидина, при этом образуются кристал-

лические двойные соединения бромистых этоксититанов с пиперидином состава:

$$(RO)_n TiBr_{4-n}\cdot C_5H_{10}NH,$$

где $n=1,2$.

Эти двойные соединения легко очищаются перекристаллизацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проводились в условиях, исключающих доступ влаги воздуха, и с тщательно высушенными веществами.

Октаэтокситрититаноксан* $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$. К 33,7 г (0,147 мол.) этилортотитаната в 15 мл абсолютного спирта был постепенно прибавлен при хорошем перемешивании раствор 1,31 г (0,73 мол.) воды в 10 мл абсолютного спирта, после чего реакционная смесь нагревалась до кипения, при этом основная часть первоначально выпавшего осадка растворилась. Горячий раствор отфильтрован от незначительного нерастворимого остатка. При охлаждении фильтрата получен осадок 14,6 г, что соответствует 75% от теорет., считая на взятую в реакцию воду. Анализ неперекристаллизованного продукта дал хорошее совпадение с вычисленным для октаэтокситрититаноксана. Полученный продукт был перекристаллизован из минимального (7 мл) количества спирта и вновь анализировался.

Найдено %: C 35,95; 35.95; H 7,57; 7,56; Ti 26,45; 26,54
$(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$. Вычислено %: C 35,82; H 7,52; Ti 26,81

В запаянном капилляре вещество плавится в широком интервале температуры (~ 78—85°). При осторожном упаривании маточника получено еще небольшое количество октаэтокситрититаноксана; таким образом в этих условиях полимеры с другой степенью полимеризации не образуются.

Окта-н. бутокситрититаноксан $(n\text{-}C_4H_9O)_8Ti_3O_2$. Раствор 10,7 г перекристаллизованного октаэтокситрититаноксана в 20 мл н. бутилового спирта нагревался в течение 2 час., затем спирты были отогнаны и после добавления новой порции н. бутилового спирта операция повторена, причем отгонялся уже чистый н. бутиловый спирт. Отгонка бутилового спирта производилась в вакууме. Оставшаяся вязкая жидкость была растворена в петролейном эфире и отфильтрована. Попытки вызвать кристаллизацию вещества из этого раствора успехом не увенчалась, тогда растворитель был отогнан и остаток тщательно освобождался от летучих веществ нагреванием в течение 40 мин. при 90° (3 мм).

Окта-н. бутокситрититаноксан представляет собой светложелтую вязкую жидкость, гигроскопичную и легко гидролизующуюся.

Найдено %: C 50,63; 50,80; 50,71; H 9,74; 9,70; 9,60; Ti 19,13; 19,04; 18,91
$(C_4H_9O_8)Ti_3O_2$. Вычислено %: C 50,51; H 9.70; Ti 18,90

При нагревании 19 г окта-н. бутокситрититаноксана на масляной бане до 200—220° отгонялся н. бутилортотитанат [температура в парах 149—150° при вакууме (2—3 мм)], которого собрано 5,2 г. В перегонной колбочке остался твердый полимер. При повторной перегонке н. бутилортотитанат кипел при 167—167,5° (5 мм).

Найдено %: C 55,86; 55,94; H 10,69; 10,82; Ti 13,98; 14,19
$(C_4H_9O)_4Ti$. Вычислено %: C 56,45; H 10,66; Ti 14,08

Литературные данные для $(C_4H_9O)_4Ti$ [9]: т. кип. 160—162° (2 мм)

---

* Получение этого соединения и некоторые его свойства нами уже кратко описаны [8].

Окта-н. гексокситрититаноксан $(n\text{-}C_6H_{13}O)_8Ti_3O_2$. Опыт проводился, как предыдущий. Из 4,3 г октаэтокситрититаноксана и 55 мл н. гексилового спирта с количественным выходом получен жидкий окта-н. гексокситрититаноксан.

Найдено %: C 58.48; 58,76; H 10,54; 10,59; Ti 14,60, 14,36
$(C_6H_{13}O)_8Ti_3O_2$. Вычислено %: C 58,51; H 10,65; Ti 14,60

При нагревании 21,1 г окта-н. гексокситрититаноксана на масляной бане до 250°—260° отгонялся н. гексилортотитанат (температура в парах 203—205° при вакууме 2,5 мм). Получено 10,7 г вещества. При повторной перегонке гексилортотитанат кипел при 199° (2 мм); n_D^{20} 1,4840.

Найдено %: C 63,61; 64.07; H 11,62; 11, 75; Ti 10,29; 10,30
$(C_6H_{13}O)_4Ti$. Вычислено %: C 63,66; H 11,60; Ti 10,59

Литературные данные для $(n\text{-}C_6H_{13}O)_4Ti$ [10]: т. кип. 201—204° (2 мм); n_D^{20} 1,4830.

Хлористый гептаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_7Ti_3O_2Cl$. К раствору 5,36 г (0,1 мол.) октаэтокситрититаноксана в 5 мл петролейного эфира добавлено при охлаждении 0,78 г (0 01 мол.) хлористого ацетила в 3 мл петролейного эфира. Реакционная смесь нагревалась 2 часа при 70—75°, охлаждена и отфильтрована от мути. От фильтрата отогнан растворитель и этилацетат. Полученный твердый продукт прекрасно растворим в петролейном эфире. Попытки перекристаллизовать его из этого растворителя при охлаждении до —70° не удались. Продукт был освобожден от летучих примесей нагреванием в течение 2 час. при 50° (2 мм). В запаянном капилляре вещество плавится растянуто.

Найдено %: C 32,24; 32,24; H 6,83; 6.64; Ti 26,79; 26,73
$(C_2H_5O)_7Ti_3O_2Cl$. Вычислено %: C 31,91; H 6,68; Ti 27,30

Двухлористый гексаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Опыт проводился, как предыдущий. Из 4,8 г (0,0089 мол.) октаэтокситрититаноксана в 5 мл. петролейного эфира и 1,4 г (0,0178 мол.) хлористого ацетила в 3 мл петролейного эфира было получено 3,7 г (что соответствует количественному выходу) твердого двухлористого гексаэтокситрититаноксана

Найдено %: C 28,20; 27,96; H 6,10; 6,09; Ti 27,43; 27,61
$(C_2H_5O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Вычислено %: C 27,87; H 5,83; Ti 27,81

Полученный продукт был перекристаллизован из петролейного эфира и отфильтрован через фильтр, охлаждаемый ацетоном и сухим льдом. Осадок на фильтре был растворен в новой порции петролейного эфира, после чего вещество было освобождено от растворителя отгонкой в вакууме

Найдено %: Cl 14,19; 14,20
Вычислено %: Cl 13,74

Двухлористый гекса-н. бутокситрититаноксан $(n\text{-}C_4H_9O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Опыт проводился, как предыдущие. Из 11,45 г (0,015 мол.) окта-н. бутокситрититаноксана в 15 мл петролейного эфира и 2,36 г (0,030 мол.) хлористого ацетила в 5 мл бензола получено 9,5 г (92% от теорет.) двухлористого гекса-н. бутокситрититаноксана, представляющего собой вязкую жидкость.

Найдено %: C 41,98; 41,86; H 7,91; 7,93; Cl 10,26; 10,59; Ti 20,70; 20,81
$(C_4H_9O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Вычислено %: C 42,04; H 7,94; Cl 10,35; Ti 20,98

При перегонке 4,33 г полученного соединения в вакууме отогналось 1,83 г вещества при 145—146° (1 мм). В перегонной колбочке остался твердый полимер. После вторичной перегонки собранной фракции получен хлористый три-н. бутоксититан с т. кип. 156,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5192.

Найдено %: C 47,51; 47,54; H 8,96; 9,00, Ti 15,55; 16,09
$(C_4H_9O)_3TiCl$. Вычислено %: C 47,61; H 8,99; Ti 15,82

Литературные данные для хлористого три-н. бутоксититана [11]: т. кип. 154—155° (2 мм); n_D^{20} 1,5169.

Двухлористый гекса-н.гексокситрититаноксан $(n\text{-}C_6H_{13}O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Опыт проводился, как предыдущие. Из 14,82 г (0,015 мол.) окта-н. гексокситрититаноксана в 10 мл петролейного эфира и 2,36 г (0,030 мол.) хлористого ацетила в 3 мл петролейного эфира получен жидкий двухлористый гекса-н. гексокситрититаноксан

Найдено %: С 50,54; 50,39; Н 9,18; 9,21; Ti 16,91; 16,99
$(C_6H_{13}O)_6Ti_3O_2Cl_2$. Вычислено %: С 50,63; Н 9,21; Ti 16,84

При перегонке 10 г полученного соединения в вакууме отгонялся продукт с т. кип. 178° (1 мм). В колбе осталось 2 г твердого полимера. При повторной перегонке получен хлористый три-н. гексоксититан с т. кип. 198—201° (2 мм); n_D^{20} 1,5060.

Найдено %: С 55,16; 55,20; Н 10,14; 10,10; Ti 12,02; 11,80
$(C_6H_{13}O)_3TiCl$. Вычислено %: С 55,88; Н 10,16; Ti 12,38

Литературные данные для хлористого три-н. гексоксититана [11]: т. кип. 182—182,5° (1 мм); n_D^{20} 1,5050.

Двухбромистый диэтоксититан $(C_2H_5O)_2TiBr_2$. К раствору 1,14 г (0,005 мол.) этилортотитаната в 6 мл смеси равных объемов бензола и петролейного эфира добавлены 1,84 г (0,005 мол.) свежеперегнанного четырехбромистого титана в 5 мл бензола. После продолжительного охлаждения реакционной смеси при —10, —15° выпал осадок. Вес 2,29 г, что соответствует 79% от теорет. Продукт перекристаллизован из бензола и высушен током сухого воздуха. В запаянном капилляре вещество плавится с разложением в красную жидкость в пределах ~47—50°

Найдено %: С 16,36; 16,21; Н 3,74; 3,62; Ti 16,38; 16,44
$(C_2H_5O)_2TiBr_2$. Вычислено %: С 16,12; Н 3,38; Ti 16,09

Трехбромистый этоксититан $C_2H_5OTiBr_3$. Опыт проведен, как предыдущий. Из 11,02 г (0,03 мол.) четырехбромистого титана в 5 мл бензола и 2,28 г (0,01 мол.) этилортотитаната в 3 мл петролейного эфира при охлаждении в течение суток выпало 5,8 г продукта, что составляет 45% от теорет. При осторожном упаривании маточника можно получить еще некоторое количество этого соединения. Вещество перекристаллизовано из смеси бензола и петролейного эфира

Найдено %: С 7,96; 7,99; Н 1,87; 1,73; Ti 14,41; 14,20
$(C_2H_5O)TiBr_3$. Вычислено %: С 7,23; Н 1,51; Ti 14,43

В запаянном капилляре вещество плавится растянуто.

Двойное соединение двухбромистого диэтоксититана с пиперидином $(C_2H_5O)_2TiBr_2C_5H_{10}NH$. К 2,28 г (0,01 мол.) этилортотитаната в 3 мл петролейного эфира прилито при охлаждении 1,70 г (0,02 мол) пиперидина в 3 мл бензола, сюда же по каплям добавлен раствор 3,67 г (0,01 мол.) четырехбромистого титана в 5 мл бензола, при этом выпадает светло-желтый осадок. Смесь оставлена на ночь, после чего осадок отфильтрован, промыт петролейным эфиром и высушен.

Вес 6,13 г, что соответствует 80% от теорет.

Продукт перекристаллизован из бензола.

Найдено %: С 29,06; 28,96; Н 5,72; 5,52; Ti 12,31; 12,27; N 3, 48; 3,44
$(C_2H_5O)_2TiBr_2C_5H_{11}N$. Вычислено %: С 28,20; Н 5,52; Ti 12.51; N 3,65

Двойное соединение бромистого триэтоксититана и пиперидина $(C_2H_5O)_3TiBrC_5H_{10}NH$. Опыт проведен, как предыдущий. При взаимодействии

6,84 г (0,03 мол.) этилортотитаната, 3,40 г (0,04 мол.) пиперидина и 3,67 г (0,01 мол.) четырехбромистого титана в минимальном количестве смеси бензола и петролейного эфира получено 10,48 г (75% теорет.) двойного соединения. Вещество было перекристаллизовано из смеси бензола и петролейного эфира.

Найдено %: C 37,89; 37,85; H 7,38; 7,40; Br 22,94; 23,85; Ti 13,70; 13,75; N 4,02; 3,87

$(C_2H_5O)_3TiBrC_5H_{10}NH$. Вычислено %: C 37,93; H 7,52; Br 23,06; Ti 13,76; N 4,02

ВЫВОДЫ

1. Переэтерификацией октаэтокситрититаноксана получены окта-н. бутокси- и окта-н. гексокситрититаноксаны [$(n\text{-}C_4H_9O)_8Ti_3O_2$, $(n\text{-}C_6H_{13}O)_8 \cdot Ti_3O_2$]. Эти вещества представляют собой вязкие жидкости, разлагающиеся при нагревании в вакууме с образованием соответствующих алкилортотитанатов и твердых полимеров.

2. Действием хлористого ацетила на октаалкокситрититаноксаны получены соединения состава:

$$(C_2H_5O)_7\,Ti_3O_2Cl,\ (C_2H_5O)_6\,Ti_3O_2Cl_2,$$

$$(n\text{-}C_4H_9O)_6\,Ti_3O_2Cl_2,\ (n\text{-}C_6H_{13}O)_6\,Ti_3O_2Cl_2.$$

3. Двухлористые гекса-н.бутоксии гекса-н.гексокситрититаноксаны разлагаются при нагревании в вакууме с образованием соответствующих хлористых триалкоксититанов и полимеров.

4. Действием четырехбромистого титана на этилортотитанат получены кристаллические соединения строения:

$$(C_2H_5O)_2\,TiBr_2 \text{ и } C_2H_5OTiBr_3.$$

5. Взаимодействием четырехбромистого титана и этилортотитаната в присутствии вычисленного количества пиперидина получены кристаллические двойные соединения состава:

$$(C_2H_5O)_2\,TiBr_2 \cdot C_5H_{10}NH \text{ и } (C_2H_5O)_3\,TiBr \cdot C_5H_{10}NH.$$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 518.
2. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН 94, № 2, 249 (1954).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, 987.
4. Krautzer, K. M. C. Taggart, Winter, C. A. 42, 1433 (1948) 43, 9026 i (1949).
5. G. Winter, J. Oil Colour Chem. Assoc. 34, 30 (1951).
6. N. M. Cullinane, S. Y. Chard, J. appl. chem. 1, 400 (1951).
7. T. Boyd, J. Polymer Sci., 7, №. 6, 591 (1951).
8. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН 85, № 3, 571 (1952).
9. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 3, 327.
10. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, ДАН, 68, 859 (1949).
11. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 1, 74.
12. G. Winter, Paint Notes, 5, 285 (1950).
13. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 6, 1038.
14. J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. Y. K. Way, J. Chem. Soc. 1936, 637.
15. N. M. Cullinane, S. Y. Chard et al. J. Appl. Chem. 2, 250 (1952).
16. D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1952, 2773.
17. G. Winter, J. Oil Col. Chem. Ass. 36, 689 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

П. И. АЛИМОВ и О. Н. ФЕДОРОВА

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α-ОКСИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В 1951 г. нами [1] был описан метод синтеза некоторых производных α-оксиалкилфосфиновых кислот общего вида

$$RCH\begin{cases} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2, \end{cases}$$

где R — алифатический или ароматический радикал. Синтез веществ осуществлялся взаимодействием этилового эфира пирофосфористой кислоты с альдегидами:

$$RCHO + (C_2H_5O)_2P-O-P(OC_2H_5)_2 = RCH\begin{cases} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Исходными альдегидами являлись: н. масляный, бензойный, *п*-толуиловый, фурфурол и ацетальдегид. Попытка распространить эту реакцию на кетоны не привела к положительным результатам — эфир пирофосфористой кислоты не реагировал с ацетоном.

В настоящей статье приводятся данные о синтезе фосфорорганических соединений указанного типа путем взаимодействия хлорангидридов диалкилфосфористых кислот с эфирами α-оксиалкилфосфиновых кислот в присутствии триэтиламина:

$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!>C\begin{cases} OH \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} + ClP(OR^3)_2 + (C_2H_5)_3N = \begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!>C\begin{cases} OP(OR^3)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} + (C_2H_5)_3NHCl,$$

где R^1 — H или алкил: R^2 и R^3 — алкилы. Реакция проводится в каком-нибудь органическом растворителе (бензине, эфире) при комнатной температуре, а затем при нагревании реакционной смеси для доведения реакции до конца. Приведенные производные α-оксиалкилфосфиновых кислот можно рассматривать как смешанные эфиры фосфористой кислоты — диалкил-(алкилдиэтилфосфон)фосфиты.

Второй метод синтеза этих эфиров стал легко доступным после того, как Абрамов [2] открыл простой способ получения эфиров α-оксиалкилфосиновых кислот. Если по первому методу можно получать соединения вышеуказанного типа только с альдегидами и с одинаковыми радикалами в эфирных группах при атомах фосфора, то по второму методу исходными соединениями могут служить также и кетоны, а алифатические радикалы при атомах фосфора могут быть одинаковыми или различными.

В качестве исходных веществ для получения эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот нами были взяты: диэтилфосфористая кислота и соединения с карбонильной группой — ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон. Хлорангидридами являлись — хлорангидриды диэтил-, дипропил- и диизобутилфосфористой кислоты.

З табл. 1 приведены формулы, физические константы и выходы смешанных эфиров фосфористой кислоты, синтезированных нами по второму методу.

Таблица 1

Формулы соединений	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
$CH_3)_2C\begin{smallmatrix} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	106—107 (0,5)	1,4379	1,0752	77,14	76,98	63,1
$H_3CH\begin{smallmatrix} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	109—110 (1,0)	1,4376	1,0925	72,51	72,37	78,12
$H_3CH\begin{smallmatrix} OP(OC_3H_7)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	129—130 (1)	1,4395	1,0610	81,89	81,75	50,49
$\begin{smallmatrix} H_3 \\ {}_2H_5 \end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix} OP(OC_3H_7)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	136,5—138 (1,5)	1,4435	1,057	89,88	90,84	46,65
$H_3CH\begin{smallmatrix} OP(OC_4H_9\text{-}i)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	128—128,5 (1)	1,4372	1,0345	90,70	90,83	52,25
$CH_3)_2C\begin{smallmatrix} OP(OC_4H_9\text{-}i)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$	126—127 (1)	1,4390	1,0277	95,21	95,46	48,12

Приведенные в табл. 1 соединения представляют собой бесцветные, очень подвижные жидкости со слабым запахом фосфиновых соединений; растворимы в воде и в органических растворителях.

Так как диалкил(алкилдиэтилофосфон)фосфиты содержат один атом трехвалентного фосфора, связанный с эфирными группами, то они при действии галоидопроизводных легко изомеризуются и перегруппировываются (реакции Арбузова) в соединения с двумя пятивалентными атомами фосфора, например

$$(CH_3)_2C\begin{smallmatrix} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \xrightarrow{C_2H_5J} (CH_3)_2C\begin{smallmatrix} O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \quad (1)$$

$$CH_3CH\begin{smallmatrix} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \xrightarrow{BrCH_2COOC_2H_5} CH_3CH\begin{smallmatrix} O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{smallmatrix} \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} + C_2H_5Br \quad (2)$$

Формулы веществ, полученных в результате реакций изомеризации и перегруппировок, их физические константы и данные о выходах приведены в табл. 2.

Продукты изомеризации и перегруппировок смешанных эфиров фосфористой кислоты представляют собой бесцветные, подвижные жидкости

Таблица 2

Формулы соединений	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(O)(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	170—171,5 (1)	1,4425	1,1761	81,07	81,15	54,5
$(CH_3)_2C{<}\begin{smallmatrix}OP(O)(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	169—170,5 (1)	1,4450	1,1570	86,03	85,62	47,56
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(O)(OC_2H_5)C_2H_5\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	141,5—143 (1)	1,4370	1,1295	70,05	70,11	81,00
$(CH_3)_2C{<}\begin{smallmatrix}OP(O)(OC_2H_5)C_2H_5\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	140—141,5 (1)	1,4395	1,1165	74,52	74,73	69,59
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(O)(OC_3H_7)C_3H_7\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	140—142 (0,5)	1,4388	1,0879	79,75	79,49	37,5

Таблица 3

Формулы соединений	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(S)(OC_2H_5)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	145—146 (1)	1,4561	1,1526	78,79	78,74	62,72
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(S)(OC_3H_7)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	156—157 (1)	1,4550	1,1166	87,96	88,12	75,66
$(CH_3)_2C{<}\begin{smallmatrix}OP(S)(OC_2H_5)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	145—146 (1,5)	1,4576	1,1419	83,10	83,35	56,7
$\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}{>}C{<}\begin{smallmatrix}OP(S)(OC_3H_7)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	161—162 (1)	1,4598	1,1017	96,92	97,21	36,7
$CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}OP(S)(OC_4H_9\text{-}i)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	151—152,5 (1)	1,4525	1,0843	97,12	97,21	65,26

без запаха или с очень слабым эфирным запахом, хорошо растворимые в воде и в органических растворителях.

Диалкил(алкилдиэтилфосфон)фосфиты легко присоединяют серу, при этом образуются соединения с двумя атомами пятивалентного фосфора, например

$$CH_3CH\begin{cases} OP(OC_2H_5)_2 \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} \xrightarrow{S} CH_3CH\begin{cases} OP(OC_2H_5)_2 \\ \quad\| \\ \quad S \\ PO(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Формулы, константы и выходы полученных таким образом соединений приведены в табл. 3.

Фосфорорганические соединения, приведенные в табл. 3, представляют собой бесцветные, подвижные жидкости с запахом сернистых соединений; плохо растворимы в воде, хорошо в спирте и в других органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диалкил(алкилдиэтилфосфон)фосфитов (табл. 1)

1. **Диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфит.** К 18,8 г этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты, 9,7 г триэтиламина в растворе бензина (т. кип. 75—120°) при комнатной температуре и при перемешивании прибавлено 15 г хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. Реакция шла с небольшим разогреванием смеси, при этом выделялся солянокислый триэтиламин. После прибавления хлорангидрида колба с реакционной смесью нагревалась в глицериновой бане при 50—60° в течение часа. После охлаждения осадок солянокислого триэтиламина отфильтрован и промыт бензином. Вес сухой соли 12,3 г (93,4% от теорет.); вес продукта реакции 30 г. В результате двух перегонок сырого продукта из колбы Арбузова выделена основная фракция с т. кип. 106—107° (0,5 мм); выход 19,07 г (63,1%); n_D^{20} 1,4379; d_4^{20} 1,0752; найдено *MR* 77,14; вычислено для $C_{11}H_{26}P_2O_6$ *MR* 76,98.

Найдено %: P 19,79; 19,75
$C_{11}H_{26}P_2O_6$. Вычислено %: P 19,62

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость со слабым запахом фосфинистых соединений; мало растворимо в воде, хорошо в спирте, в бензине.

2. **Диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфит.** В реакцию взято: этилового эфира α-оксиэтилфосфиновой кислоты 18,9 г, триэтиламина 10,5 г и хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты 16,3 г. Реакция проводилась аналогично предыдущему опыту. В результате реакции и перегонки сырого продукта получено 24,5 г вещества (78,12%) с т. кип. 117,5—118,5° (1 мм); n_D^{20} 1,4376; d_4^{20} 1,0925; найдено *MR* 72,51; вычислено для $C_{10}H_{24}P_2O_6$ *MR* 72,37.

Найдено %: P 20,74; 20,62
$C_{10}H_{24}P_2O_6$. Вычислено %: P 20,53

3. **Дипропил(этилдиэтилфосфон)фосфит.** В реакцию взято: этилового эфира α-оксиэтилфосфиновой кислоты 16,77 г, триэтиламина 9,3 г, хлорангидрида дипропилфосфористой кислоты 17 г. Реакция проводилась в растворе бензина. В результате реакции и двух перегонок продукта реакции из колбы Арбузова выделена основная фракция с т. кип. 129—130° (1 мм); выход 15 г (50,49%); n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 1,0610; найдено *MR* 81,89; вычислено для $C_{12}H_{28}P_2O_6$ *MR* 81,75.

Найдено %: P 19,06; 19,18
$C_{12}H_{28}P_2O_5$. Вычислено %: P 18,78

4. **Дипропил(изобутилдиэтилфосфон)фосфит.** В реакцию взято: 21 г этилового эфира α-оксиизобутилфосфиновой кислоты, 10,1 триэтиламина, 18,45 г хлорангидрида дипропилфосфористой кислоты. Реакция проводилась в условиях, описанных выше. После первой перегонки сырого продукта получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 127° (1 мм); 7,5 г.
Фр. II, т. кип. 127—130° (1 мм); 22,2 г
Остаток 3,5 г

Из фракции II после перегонки получено 16,7 г (46,65%) вещества с т. кип. 136,5—138° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,0570; найдено *MR* 89,88; вычислено для $C_{14}H_{32}P_2O_6$ *MR* 90,84.

Найдено %: P 17,58; 17,64
$C_{14}H_{32}P_2O_6$. Вычислено %: P 17,32

5. **Диизобутил(этилдиэтилфосфон)фосфит.** Из 14 г этилового эфира α-оксиэтилфосфиновой кислоты, 16,5 г хлорангидрида диизобутилфосфористой кислоты и 7,9 триэтиламина в результате реакции взаимодействия и разгонки продукта реакции получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 128° (1 мм); 4,5 г
Фр. II. т. кип. 128—135° (1 мм); 20,4 г
Остаток 3 г

Из фракции II при перегонке получено 14,6 г (52,25%) вещества с т. кип. 128—128,5° (1 мм); n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 1,0345; найдено *MR* 90,70; вычислено для $C_{14}H_{32}P_2O_6$ *MR* 90,83.

Найдено %: P 17,76; 17,71
$C_{14}H_{32}P_2O_6$. Вычислено %: P 17,31

6. **Диизобутил(изопропилдиэтилфосфон)фосфит.** В реакцию взято: 19,6 г этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты, 21,25 г хлорангидрида диизобутилфосфористой кислоты и 10,1 г триэтиламина. При перегонке продукта реакции получены фракции:

Фр. I, т. кип. 75—130° (1,5 мм); 13,7 г
Фр. II, т. кип. 130—135° (1,5 мм); 20,5 г
Остаток 1,5 г

При перегонке фракции II получено 17,9 г (48,12%) вещества с т. кип. 126—127° (1 мм); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 1,0277, найдено *MR* 95,21; вычислено для $C_{15}H_{34}P_2O_6$ *MR* 95,46.

Найдено %: P 17,00; 17,02
$C_{15}H_{34}P_2O_6$. Вычислено %: P 16,67

Действие галоидопроизводных на диалкил(алкилдиэтилфосфон)фосфиты (табл. 2)

1. **Действие бромуксусного эфира на диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфит.** В круглодонную колбочку, снабженную холодильником, термометром и капельной воронкой, помещено 6 г диэтил(этилдиэтилфосфон)-фосфита. К эфиру, нагретому до 120°, прибавлено 3,1 г бромуксусного эфира. Температура реакционной жидкости быстро поднялась до 140°. Выделяющийся во время реакции бромистый этил собирался в приемник. После одночасового нагревания реакционной колбы в бане при 140—145° содержимое колбы перегонялось. При перегонке выделена основная фракция с т. кип. 170—171,5° (1 мм); выход 3,9 г (54,5%); n_D^{20}

1,4425; d_4^{20} 1,1761; найдено *MR* 81,07; вычислено для $C_{12}H_{26}P_2O_8$ *MR* 81,15.

Найдено %: P 17,57; 17,51
$C_{12}H_{26}P_2O_8$. Вычислено %: P 17,22

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость с очень слабым эфирным запахом, хорошо растворимо в воде и в органических растворителях.

2. Действие бромуксусного эфира на диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфит. В реакцию взято 7,3 г диэтил (изопропилдиэтилфосфон) фосфита и 3,9 г бромуксусного эфира. При 130° началось выделение бромистого этила. Температура реакционной жидкости доводилась до 145° и выдерживалась при этой температуре в течение 45 мин. Основная фракция, выделенная при перегонке, имела т. кип. 169—170,5° (1 мм); выход 3,9 г (47,56%), n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,1570; найдено *MR* 86,03; вычислено для $C_{13}H_{28}P_2O_8$ *MR* 85,62

Найдено %: P 17,10; 17,15
$C_{13}H_{28}P_2O_8$. Вычислено %: P 17,32

Вещество — бесветная, подвижная жидкость, почти без запаха, растворима в воде и в органических растворителях.

3. Действие иодистого этила на диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфит. Смесь 7,9 г диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфита и 1 мл иодистого этила запаяна в трубку и нагрета в продолжение 4 час. при 135—140°. После охлаждения трубки наблюдалось небольшое сокращение объема жидкости. Содержимое трубки перенесено в колбу Арбузова и разогнано. Основная фракция имела т. кип. 141,5—143° (1 мм); выход 6,3 г (81,0%); n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,1295; найдено *MR* 70,05; вычислено для $C_{10}H_{24}P_2O_6$ *MR* 70,11.

Найдено %: P 20,20
$C_{10}H_{24}P_2O_6$. Вычислено %: P 20,53

4. Действие иодистого этила на диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфит. 7,9 г диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфита и 1 мл иодистого этила нагреты в запаянной трубке при 135—140° в течение 4 час. При перегонке продукта изомеризации выделена основная фракция с т. кип. 140—141,5° (2 мм); выход 5,4 г (69,6%); n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 1,1165; найдено *MR* 74,52; вычислено для $C_{11}H_{26}P_2O_6$ *MR* 74,73.

Найдено %: P 19,30; 19,25
$C_{11}H_{26}P_2O_6$. Вычислено %: P 19,62

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость без запаха; хорошо растворяется в воде и в органических растворителях.

5. Действие бромистого пропила на дипропил(этилдиэтилфосфон)фосфит. 8 г дипропил(этилдиэтилфосфон)фосфита и 1 мл бромистого пропила нагреты в запаянной трубке при 150—155° в течение 6 час. При перегонке из колбы Арбузова получены фракции:

Фр. I, т. кип. 92—137° (1—2 мм); 1 г
Фр. II, т. кип. 137—140° (1—0,5 мм) 1,5 г
Фр. III, т. кип. 140—142° (0,5 мм); 3 г

Фракция III имела n_D^{20} 1,4388; d_4^{20} 1,0879; найдено *MR* 79,75; вычислено для $C_{12}H_{28}P_2O_6$ *MR* 79,49.

Найдено %: P 18,39; 18,29
$C_{12}H_{28}P_2O_6$. Вычислено %: P 18,23

Присоединение серы к диалкил(алкилдиэтилфосфон)фосфитам (табл. 3)

1. Присоединение серы к диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфиту. В колбочку с обратным холодильником помещено 10 г диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфита, 1,06 г порошкообразной серы и 10 мл бензола. Реакционная смесь нагревалась в течение некоторого времени при температуре кипения бензола. Продукт реакции после удаления растворителя перегонялся в вакууме. Выделена основная фракция с т. кип. 145—146° (1 мм) в количестве 6,9 г (62,72%); n_D^{20} 1,4561; d_4^{20} 1,1526; найдено *MR* 78,79; вычислено для $C_{10}H_{24}P_2O_6S$ *MR* 78,74.

Найдено %: P 18,89; 18,85; S 9,48; 9,68
$C_{10}H_{24}P_2O_6S$. Вычислено %: P 18,56; S 9,58

Вещество — бесцветная подвижная жидкость с очень слабым запахом сернистых соединений. Хорошо растворяется в органических растворителях и плохо — в воде.

2. Присоединение серы к диэтил(этилдиэтилфосфон)фосфиту. В реакцию взято 10 г смешанного эфира фосфористой кислоты, 0,97 г серы и 10 мл бензола. После присоединения серы и перегонки сырого продукта реакции получено 8,3 г (75,66%) вещества с т. кип. 156—157° (1 мм); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,1166; найдено *MR* 87,96; вычислено для $C_{12}H_{28}P_2O_6S$ *MR* 88,12.

Найдено %: P 17,53; 17,52
$C_{12}H_{28}P_2O_6S$. Вычислено %: P 17,13

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость с запахом сернистых соединений; очень слабо растворяется в воде и хорошо — в органических растворителях.

3. Присоединение серы к диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфиту. К 8 г диэтил(изопропилдиэтилфосфон)фосфита в 8 мл бензола присыпалась частями сера в количестве 0,81 г. При этом температура жидкости поднялась на 8°. Реакционная колба нагревалась в глицериновой бане при 50—90°. Спустя некоторое время сера вся перешла в раствор. После отгонки растворителя продукт реакции перегонялся в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 105—138° (3—2 мм); 0,5 г
Фр. II, т. кип. 138—145° (1,5 мм); 0,5 г
Фр. III, т. кип. 145—146° (1,5 мм); 5 г

Фракция III имела: n_D^{20} 1,4576; d_4^{20} 1,1419; выход 56,7%; найдено *MR* 83,1; вычислено для $C_{11}H_{26}P_2O_6S$ *MR* 83,35.

Найдено %: P 17,86; 18,06
$C_{11}H_{26}P_2O_6S$. Вычислено %: P 17,81

4. Присоединение серы к диизобутил(этилдиэтилфосфон)фосфиту. К 8 г диизобутил(этилдиэтилфосфон)фосфиту в 10 мл бензола прибавлено 0,7 г серы. После непродолжительного нагревания бензол отогнан и остаток разогнан в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 95—155° (2—1 мм); 1,4 г
Фр. II, т. кип. 155—161° (1 мм) 0,5 г
Фр. III, т. кип. 161—162° (1 мм) 3,2 г
Остаток 1 г

Выход фракции III — 36,7%; n_D^{20} 1,4598; d_4^{20} 1,1017; найдено *MR* 96,92; вычислено для $C_{14}H_{32}P_2O_6S$ *MR* 97,21.

Найдено %: P 15,82; 15,70; S 8,12; 8,10
$C_{14}H_{32}P_2O_6S$. Вычислено %: P 15,89; S 8,2

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость с запахом сернистых соединений; растворимо в воде, хорошо — в спирте, бензоле и других органических растворителях.

5. **Присоединение серы к диизобутил(этилдиэтилфосфон)фосфиту.** В реакцию взято 10 г диизобутил(этилдиэтилфосфон)фосфита и 0,86 г серы. Реакция проводилась в растворе бензола. При перегонке продукта реакции выделена основная фракция с т. кип. 151—152,5° (1 мм); выход 7,1 г (65,26%); n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 1,0843; найдено *MR* 97,12; вычислено для $C_{14}H_{32}P_2O_6S$ *MR* 97,21.

Найдено %: P 16,30; 16,21
$C_{14}H_{32}P_2O_6S$. Вычислено %: P 15,89

ВЫВОДЫ

1. При действии хлорангидридов диалкилфосфористых кислот на эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот в присутствии триэтиламина получен ряд смешанных эфиров фосфористой кислоты — диалкил(алкилдиэтилфосфон)фосфитов общей формулы:

$$\begin{matrix} R & & OP(OR^2)_2 \\ & C & \\ R^1 & & PO(OC_2H_5)_2, \end{matrix}$$

где R — H или алкил; R^1 и R^2 — алкилы.

2. При действии серы или галоидопроизводных на вышеуказанные соединения получены два ряда веществ общих строений:

$$\begin{matrix} R & & OP(OR^2)_2 \\ & C & \| \\ & & S \\ R^1 & & PO(OC_2H_5)_2 \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} & & & OR^2 \\ R & & OP & \\ & C & \| & R^3 \\ & & O & \\ R^1 & & PO(OC_2H_5)_2 & \end{matrix}$$

и определены их физические константы.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
22.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, и П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 530.
2. В. С. Абрамов, ЖОХ 22, 4, 647 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

И. Л. КНУНЯНЦ и Э. Г. БЫХОВСКАЯ

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ХЛОРИДАМИ СЕРЫ И АЛКИЛСУЛЬФЕНХЛОРИДАМИ

В предыдущем сообщении [1] были описаны продукты присоединения хлоридов серы к тетрафторэтилену. В настоящей работе сообщаются результаты изучения взаимодействия хлоридов серы и алкилсульфенхлоридов с винилиденфторидом.

Реакции двухлористой серы с винилиденфторидом осуществлялись в стальном вращающемся автоклаве в растворе сухого четыреххлористого углерода. Из реакционной массы удалось выделить с выходом в 15—20% бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфид (I). Фракция, выкипающая до дисульфида, содержала ряд продуктов, выделяющих иод из подкисленного раствора иодистого калия и энергично присоединяющихся к циклогексену; однако выделить из нее индивидуальные вещества не удалось.

Более однозначно протекало взаимодействие винилиденфторида с монохлористой серой. Так, при нагревании компонентов до 100° в течение 3—4 час. в стальном вращающемся автоклаве в растворе сухого четыреххлористого углерода (в присутствии следов гидрохинона) был выделен тот же бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфид (I) с выходом 65—70% от теорет. (на вступивший в реакцию винилиденфторид)

$$CF_2 = CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{l} S - CH_2CF_2Cl \\ | \\ S - CH_2CF_2Cl \end{array}$$
(I)

Кроме дисульфида, реакционная масса содержала высококипящий остаток, повидимому, представляющий собой смесь полисульфидов. Тщательная фракционная разгонка высококипящих продуктов позволила выделить из них бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилтрисульфид

$$S_3(CH_2CF_2Cl)_2.$$
(II)

Бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфид для доказательства его строения был обработан хлором

$$\begin{array}{l} S - CH_2CF_2Cl \\ | \\ S - CH_2CF_2Cl \end{array} + Cl_2 \rightarrow 2\,ClSCH_2CF_2Cl.$$
(III)

Образующийся при этом 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорид (III) вступал в многочисленные реакции, характерные для алкилсульфенхлоридов. Так, при взаимодействии с циклогексеном был получен 2, 2, 2-ди-

фторхлорэтил-2′-хлорциклогексилсульфид

$$ClSCH_2CF_2Cl + C_6H_{10} \longrightarrow C_6H_{10}(Cl)(SCH_2CF_2Cl),$$
(IV)

а при взаимодействии с эфирным раствором диазометана — хлорметил-2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфид

$$ClSCH_2CF_2Cl + CH_2N_2 \longrightarrow S\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2CF_2Cl \end{matrix} + N_2$$
(V)

При обработке эфирного раствора сульфенхлорида диэтиламином легко образуется соответствующий сульфенамид (VI)

$$ClSCH_2CF_2Cl + 2\,(C_2H_5)\,NH \longrightarrow (C_2H_5)_2NSCH_2CF_2Cl + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl.$$
(VI)

При взаимодействии 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида с магнийбромфенилом был получен 2, 2, 2-дифторхлорэтилфенилсульфид

$$ClSCH_2CF_2Cl + Mg\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \end{matrix} \rightarrow S\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2CF_2Cl \end{matrix} + MgClBr$$
(VII)

Обработка эфирного раствора 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида водным раствором иодистого калия приводит к образованию бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфида

$$2ClSCH_2CF_2Cl + 2HJ \rightarrow \begin{matrix} S - CH_2CF_2Cl \\ | \\ S - CH_2CF_2Cl \end{matrix} + J_2 + 2HCl$$

Наряду с реакциями присоединения к винилиденфториду хлоридов серы осуществлено присоединение к нему также ряда алкилсульфенхлоридов. В большинстве случаев реакция проводилась при нагревании в автоклаве в растворе сухого четыреххлористого углерода и приводила к образованию соответствующих сульфидов:

$$CF_2 = CH_2 + RSCl \rightarrow S\begin{matrix} R \\ CH_2CF_2Cl. \end{matrix}$$

Так были получены 2,2,2-дифторхлордиэтилсульфид ($R - C_2H_5$), 2,2,2-дифторхлор-2′-хлордиэтилсульфид ($R - CH_2CH_2Cl$), 2, 2, 2-дифторхлорэтил-2′-хлорпропилсульфид ($R - CH_2CHCl - CH_3$) и бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфид ($R - CH_2CF_2Cl$); последний, как показал опыт, не может быть получен в результате непосредственного взаимодействия винилиденфторида с хлоридами серы.

Несмотря на почти полное отсутствие сомнений в строении полученных сульфидов, механизм и порядок образования которых определяются ярко выраженной полярностью исходных веществ, все же требовалось подтверждение их строения экспериментом. Казалось, что реакция 1, 1, 1-дифторхлор-2-бромэтана с меркаптанами могла бы привести к образованию того же сульфида, который был получен взаимодействием винилиденфторида с этилсульфенхлоридом:

$$CF_2 = CH_2 + ClSC_2H_5 \rightarrow S\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2CF_2Cl \end{matrix}$$
(VIII)

Однако, как показал опыт, дифторхлорбромэтан реагирует с фенил- и этилмеркаптанами с образованием 2-бром-1,1-дифтордиэтилсульфида и 2-бром-1,1-дифторэтилфенилсульфида:

$$CF_2Cl-CH_2Br + C_2H_5SNa \rightarrow S\begin{cases} C_2H_5 \\ CF_2-CH_2Br. \end{cases} \quad (XII)$$

$$CF_2Cl-CH_2Br + C_6H_5SNa \rightarrow S\begin{cases} C_6H_5 \\ CF_2-CH_2Br \end{cases} \quad (XIII)$$

Атом брома 1, 1, 1-дифторхлор-2-бромэтана оказывается сильнейшим образом стабилизированным соседней дифторхлорметильной группой. Стабилизация брома соседством дифторметильной группы наблюдалась неоднократно на других примерах и ранее [2].

Порядок присоединения хлоридов серы и алкилсульфенхлоридов к винилиденфториду окончательно был доказан получением 2, 2, 2-дифторхлорэтилмеркаптана восстановлением бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфида амальгамированным алюминием в среде влажного эфира:

$$\begin{matrix} S-CH_2CF_2Cl \\ | \\ S-CH_2CF_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{Al\cdot Hg} 2HSCH_2CF_2Cl \quad (XIV)$$

Полученный 2, 2, 2-дифторхлорэтилмеркаптан вполне устойчив и представляет собой бесцветную подвижную жидкость с неприятным, характерным для меркаптанов, запахом. Вряд ли можно было бы ожидать получения устойчивого соединения в случае обратного порядка присоединения, так как неизвестно ни одного производного, у которого при одном и том же атоме углерода находились бы два атома фтора и свободная гидроксильная или сульфгидрильная группа. Действительно, при восста-

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	d_4^{20}	Коэффициент лучепреломления n_D^{20}
$S-CH_2CF_2Cl$ / $S-CH_2CF_2Cl$ (связь S—S)	62 (3)	1,531	1,4500
$S_3(CH_2CF_2Cl)_2$	93—95 (7)	1,588	1,494
$ClSCH_2CF_2Cl$	110—112	1,523	1,448
$C_6H_4(Cl)SCH_2CF_2Cl$ (бензольное кольцо с —Cl и —SCH_2CF_2Cl)	129—130 (9)	1,324	1,4870
$CH_2ClSCH_2CF_2Cl$	57—58 (25)	1,468	1,5550
$(C_2H_5)_2NSCH_2CF_2Cl$	52—54 (7)	1,169	1,4370
$C_6H_5SCH_2CF_2Cl$	103—104 (11)	1,313	1,5270
$C_2H_5SCH_2CF_2Cl$	35 (30)	1,205	1,4340
$CH_2ClCH_2SCH_2CF_2Cl$	55—56 (7)	1,4237	1,4650
$CH_3CHClCH_2SCH_2CF_2Cl$	93 (5)	1,390	1,4825
$CF_2ClCH_2SCH_2CF_2Cl$	78 (50)	1,526	1,4200
$C_2H_5SCF_2CH_2Br$	67—68 (32)	1,505	1,469
$C_6H_5SCF_2CH_2Br$	123 (14)	1,553	1,540
$HSCH_2CF_2Cl$	75—76	1,344	1,405

новлении 2,2'-дихлорперфтордиэтилдисульфида получить 2-хлорперфторэтилмеркаптан не удается; при этом наблюдается выпадение серы и образование смолообразных продуктов. Таким образом, строение полученных продуктов не вызывает сомнений. На стр. 854 приводится таблица констант синтезированных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфид. а) В стальной вращающийся автоклав емкостью 100 мл вносилось 30 мл. сухого четыреххлористого углерода и 10 г дихлористой серы. Затем автоклав охлаждался и в него вносилось 13 г жидкого винилиденфторида. Автоклав оставался на сутки при комнатной температуре. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 63—65° (3 мм). Прозрачная бесцветная жидкость с неприятным запахом; выход 20%; d_{20}^{20} 1,531; n_D^{20} 1,4500; найдено MR 46,01; вычислено для $C_4H_4F_4Cl_2S$ MR 46,16

Найдено %: Cl 26,90; F 29,66; S 24,10
$C_4H_4F_4Cl_2S$. Вычислено %: Cl 26,99; F 28,90; S 24,30

б) В автоклав из нержавеющей стали емкостью в 100 мл вносилось 12 г монохлористой серы, 0,1 гидрохинона и 15 мл сухого четыреххлористого углерода. После охлаждения автоклава туда же приливалось 15 г фтористого винилидена. Затем автоклав нагревался в течение 4—6 час. при температуре 90—100° при постоянном вращении. После отгонки непрореагировавшего олефина и растворителя остаток фракционировался в вакууме.

Фр. I, т. кип. 63—65° (3 мм); выход 15 г (65%)
Фр. II, т. кип. 80—120° (4 мл); выход 3 г

I фракция ди-(2, 2, 2-дифторхлор)-этилдисульфид — бесцветная, легко подвижная жидкость с неприятным запахом; d_{20}^{20} 1,533; n_D^{20} 1,4500

Бис-2, 2, 2-дифтохлорэтилтрисульфид. Остаток после отгонки дисульфида многократно фракционировался. Отобрана фракция с т. кип. 93—95° (7 мм); желтоватая прозрачная жидкость с неприятным запахом: d_{20}^{20} 1,588; n_D^{20} 1,494; найдено MR 54,07; вычислено для $C_4H_4F_4Cl_2S_3$ MR 54,48

Найдено %: Cl 23,78; F 24,70; S 32,05
$C_4H_4F_4Cl_2S_3$. Вычислено %: Cl 24,07; F 25,76; S 32,54

2, 2, 2-Дифторхлорэтилсульфенхлорид. В круглодонную колбу, снабженную хлоркальциевой трубкой и трубкой для подвода газа, вносилось 12 г бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфида и при комнатной температуре пропускался ток сухого хлора до привеса в 3 г. При этом наблюдалось сильное разогревание. Раствор принял интенсивную оранжевую окраску. Реакционная масса разгонялась с дефлегматором при атмосферном давлении. Температура кипения 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида 110—112°; выход 80%. 2, 2, 2-Дифторхлорэтилсульфенхлорид — легко подвижная яркожелтая жидкость с резким, типичным для сульфенхлоридов запахом: d_{20}^{20} 1,523; n_D^{20} 1,448, найдено MR 29,35; вычислено для $C_2H_2F_2Cl_2S$ MR 29,09.

Найдено %: актив. Cl 21,98; общ. Cl 42,35; F 22,66; S 19,61
$C_2H_2F_2Cl_2S$. Вычислено %: актив. Cl 21,24; общ. Cl 42,51; F 22,75; S 19,16

Бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфид. Раствор 10 г 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида в серном эфире вносился в делительную воронку, куда небольшими порциями приливался избыток 10%-ного водного раствора иодистого калия. Эфирный раствор отделялся, промывался раство-

ром гипосульфита до обесцвечивания и сушился сернокислым натрием. Эфир отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме. После двух перегонок получен чистый дисульфид с т. кип. 62° (3 мм); выход 85%; d_{20}^{20} 1,53; n_D^{20} 1,452

2, 2, 2-дифторхлор-2′-хлорциклогексилсульфид. К избытку циклогексена медленно при взбалтывании приливалось 6 г 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида. Наблюдалось сильное разогревание и моментальное исчезновение окраски сульфенхлорида. Избыток циклогексена отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме; температура кипения после второй перегонки 129—130° (9 мм); d_{20}^{20} 1,324; n_D^{20} 1,487; найдено *MR* 54,13; вычислено для $C_8H_{12}F_2Cl_2S$ *MR* 54,17.

Найдено %: Cl 28,28; F 15,13; S 13,22
$C_8H_{12}F_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 28,50; F 15,26; S 12,85

Хлорметил-2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфид. К избытку эфирного раствора диазометана медленно приливался при температуре — 5° эфирный раствор 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида. Избыток диазометана отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме. Получено вещество с т. кип. 57—59° (25 мм); бесцветная жидкость с приятным запахом; выход 50%; d_{20}^{20} 1,468; n_D^{20} 1,555; найдено *MR* 33,45; вычислено для $C_3H_4F_2Cl_2S$ *MR* 33,70.

Найдено %: Cl 38,86; F 22,09; S 17,90
$C_3H_4F_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 39,22; F 21,00; S 17,68

2, 2, 2-Дифторхлорэтилсульфендиэтиламид. В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, вносилось 11,5 г 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида и 70 мл сухого эфира и медленно приливался раствор 10 г диэтиламина в 60 мл сухого эфира. Выпавший хлоргидрат диэтиламина отфильтровывался, эфир отгонялся и остаток перегонялся при уменьшенном давлении. После повторной перегонки т. кип. 52—54° (7 мм); слегка желтоватая жидкость с характерным для сульфенамидов запахом; выход 65%; d_{20}^{20} 1,169; n_D^{20} 1,437; найдено *MR* 45,61; вычислено для $C_6H_{12}NF_2ClS$ *MR* 46,10

Найдено %: Cl 17.88; F 18,89; S 16,10
$C_6H_{12}NF_2ClS$. Вычислено %: Cl 17,45; F 18,64; S 15,72

2, 2, 2-Дифторхлорэтилфенилсульфид. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, вносилось 1,8 г магния и кристаллик иода. Из капельной воронки постепенно приливалось 11 г бромбензола, растворенного в эфире. После прибавления бромбензола реакционная масса нагревалась при 40° в течение 30 мин. Затем при охлаждении и перемешивании приливалось 9 г 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида, растворенного в сухом эфире. Реакционная масса выливалась в воду; эфирный слой отделялся и сушился сернокислым магнием. Эфир отгонялся, и остаток фракционировался при уменьшенном давлении. После повторной перегонки т. кип. 103—104° (11 мм); бесцветная подвижная жидкость с резким неприятным запахом; выход 45%; d_{20}^{20} 1,313; n_D^{20} 1,5270; найдено *MR* 48,33; вычислено для $C_8H_7F_2ClS$ *MR* 47,90.

Найдено %: Cl 17,20; F 18,60; S 15,34
$C_8H_7F_2ClS$. Вычислено %: Cl 17,00; F 18,20; S 15,96

2, 2, 2-Дифторхлордиэтилсульфид. В стальной вращающийся автоклав вносилось 11 г этилсульфенхлорида и 11 г жидкого фтористого винилидена. Автоклав нагревался в течение 8 час. при температуре 65—70° и постоянном вращении. После отгонки непрореагировавшего винилиден-

фторида остаток перегонялся при уменьшенном давлении. В результате двукратной перегонки выделен 2, 2, 2-дифторхлордиэтилсульфид, легко подвижная бесцветная жидкость; т. кип. 35° (30 мм); выход 20%; d_{20}^{20} 1,216 n_D^{20} 1,4276; найдено MR 33,34; вычислено для $C_4H_7F_2ClS$ MR 33,04.

Найдено %: Cl 21,72; F 23,00; S 20,34
$C_4H_7F_2ClS$. Вычислено %: Cl 22,11; F 23,67; S 19,93

2, 2, 2-Дифторхлор-2′-хлордиэтилсульфид. В стальной автоклав вносилось 20 мл сухого четыреххлористого углерода, 10 г 2-хлорэтилсульфенхлорида и 10 г фтористого винилидена. Автоклав нагревался в течение 10 час. при температуре 60°. После отгонки непрореагировавшего олефина и растворителя остаток перегонялся под вакуумом; после повторной перегонки температура кипения 55—56° (7 мм); чуть желтоватая легко подвижная жидкость со слабым неприятным запахом; выход 35%; d_{20}^{20} 1,4237; n_D^{20} 1,4650; найдено MR 37,86; вычислено для $C_4H_6F_2ClS$ MR 37,87.

Найдено %: Cl 36,71; F 19,55; S 16,36
$C_4H_6F_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 36,41; F 19,48; S 16,41

2, 2, 2-Дифторхлорэтил-2′-хлорпропилсульфид. В автоклав вносилось 20 мл сухого четыреххлористого углерода, 13 г 2-хлорпропилсульфенхлорида и 10 г фтористого винилидена. Автоклав нагревался в течение 9 час. при 100°. После отгонки непрореагировавшего олефина и растворителя остаток перегонялся под вакуумом; после третьей перегонки температура кипения 93° (5 мм); бесцветная легко подвижная жидкость со слабым неприятным запахом; выход 15%, d_{20}^{20} 1,3903; n_D^{20} 1,4825; найдено MR 42,89, вычислено для $C_5H_8F_2Cl_2S$ MR 42,50

Найдено %: Cl 33,76; F 17,80; S 17,22
$C_5H_8F_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 33,97; F 18,18; S 16,64

Бис-2-2,2-хлор-дифторэтилсульфид. В автоклав из нержавеющей стали вносилось 20 мл сухого четыреххлористого углерода, 13 г 2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфенхлорида и 10 г винилиденфторида. Автоклав нагревался в течение 5 час. при 90—95°. После отгонки непрореагировавшего фтористого винилидена и растворителя остаток перегонялся в вакууме. После третьей перегонки температура кипения полученного вещества 78° (50 мм); бесцветная легко подвижная жидкость с неприятным навязчивым запахом; выход 50%; d_{20}^{20} 1,526; n_D^{20} 1,4200; найдено MR 37,69; вычислено для $C_4H_4F_4Cl_2S$ MR 38,30

Найдено %: Cl 30,81; F 32,25; S 14,42
$C_4H_4F_4Cl_2S$. Вычислено %: Cl 30,74; F 32,90; S 13,85

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносилась навеска бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилсульфида и спиртовый раствор едкого кали. Содержимое колбы нагревалось в течение 40 мин. на кипящей водяной бане, затем ион хлора титровался по Фольгарду

Найдено %: Cl 30,90
Вычислено %: Cl 30,74

1,1-Дифтор-2-бромдиэтилсульфид. В колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносилось 30 мл абсолютного метилового спирта, 1,5 г металлического натрия и 4 г этилмеркаптана. Затем медленно приливалось 12 г 1, 1, 1-дифторхлор-2-бромэтана. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане 2 часа. Затем выпавший хлористый натрий отфильтровывался и остаток перегонялся при уменьшенном

давлении. После второй перегонки температура кипения 67—68° (32 мм); d_{20}^{20} 1,505; n_D^{20} 1,469.

Найдено %: Br 39,10; F 18,07; S 15,83
$C_4H_7F_2BrS$. Вычислено %: Br 39,02; F 17,07; S 15,61

1,1-Дифтор-2-бромэтилфенилсульфид. В колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносилось 30 мл абсолютного спирта, 2,5 г металлического натрия и 12 г тиофенола. Затем медленно приливалось 20 г 1, 1, 1-дифторхлор-2-бромэтана. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение часа и затем выливалась в воду. Выпавшее масло отделялось, промывалось раствором бикарбоната, затем водой, сушилось и перегонялось. Получена бесцветная жидкость с приятным запахом; температура кипения после второй перегонки 123° (14 мм); d_{20}^{20} 1,553; n_D^{20} 1,540; найдено *MR* 51,10; вычислено для $C_8H_7F_2BrS$ *MR* 50,90

Найдено %: S 12,43; F 14,69; Br 32,02
$C_8H_7F_2BrS$. Вычислено %: S 12,64; F 15,02; Br 31,65

2, 2, 2-Дифторэтилмеркаптан. К амальгамированным алюминиевым стружкам, суспензированным во влажном эфире, приливалось 6 г бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфида. Наблюдалась энергичная реакция. Колба оставлялась стоять при комнатной температуре в течение 2 час. Затем выпавший гидрат окиси алюминия отфильтровывался и реакционная масса перегонялась с хорошим дефлегматором. Получено 2 г вещества с т. кип. 75—76° и 3 г исходного дисульфида [т. кип. 62—64° (4 мм); d_{20}^{20} 1,530)]. Вещество с т. кип. 75—76° — бесцветная легко подвижная жидкость с резким, неприятным, типичным для меркаптанов запахом; дает качественные реакции на сульфгидрильную группу. Выход на вошедший в реакцию дисульфид 70%; d_{20}^{20} 1,344; n_D^{20} 1,405; найдено *MR* 24,16; вычислено для $C_2H_3F_2ClS$ *MR* 24,03.

Найдено %: Cl 27,20; F 28,55; S 24,10
$C_2H_3F_2ClS$. Вычислено %: Cl 26,79; F 28,68; S 24,15

ВЫВОДЫ

1. Присоединением хлоридов серы и алкилсульфенхлоридов к фтористому винилидену получен ряд новых сульфенхлоридов, сульфидов и полисульфидов, содержащих 2, 2, 2-дифторхлорэтильные группы.

2. Восстановлением бис-2, 2, 2-дифторхлорэтилдисульфида получен 2, 2, 2-дифторхлорэтилмеркаптан. Реакцией 2, 2, 2-дифторхлор-1-бромэтана с меркаптанами получены 1,1-дифтор-2-бромэтилалкилсульфиды.

Поступило
20. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 705.
2. Mc. Bee, Ind. Eng. Chem., 39, 236 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ и А. Н. БЛОХИНА

О КОМПЛЕКСНОЙ ПРИРОДЕ ДИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНАЗИНА

Ранее нами было установлено, что феназин легко образует соединения со щелочными металлами при применении в качестве растворителя диметилового эфира этиленгликоля [1]. В присутствии этого растворителя удалось осуществить прямое присоединение натрия к феназину и получить дилитиевое соединение феназина путем металлирования 9,10-дигидрофеназина фениллитием. Полученные соединения не выделялись тогда в индивидуальном состоянии и не анализировались, и о их строении как продуктов присоединения двух атомов металла к атомам азота

Me
N
N
Me
(I)

(Me — атом щелочного металла) судили на основании их химических превращений под влиянием различных реагентов (галоидных алкилов, окиси этилена и др). В свете новых данных о комплексной природе двуметаллических производных ненасыщенных систем [2] возник вопрос об исследовании состава и строения также и двуметаллических соединений феназина.

Динатриевое соединение феназина получалось для анализа металлированием 9,10-дигидрофеназина при помощи 9,10-динатрий-9,10-дигидроанатрацена в среде диметилового эфира этиленгликоля. По сравнению с методом прямого присоединения натрия к феназину [1] данный метод обладал тем преимуществом, что гарантировал отсутствие примеси мельчайших кусочков металла к металлическому соединению феназина. Дилитиевое соединение получалось в той же среде металлированием 9,10-дигидрофеназина фениллитием. Анализ диметаллических соединений феназина на содержание металла и феназина показал наличие в них комплексно-связанного диметилового эфира этиленгликоля в количестве 2 молекул в натриевом соединении и 6 молекул — в литиевом соединении.

Из способности диметаллических соединений феназина проводить электрический ток в диметиловом эфире этиленгликоля вытекает, что они обладают гетерополярным строением. По аналогии со строением диметаллических соединений антрацена и других ненасыщенных систем [2] следует полагать, что в ионизированном состоянии находится только один атом металла, а второй связан с молекулой гетероцикла ковалентной связью. Тогда строение дилитиевого соединения выразится формулой (II)

или (III):

$[C_{12}H_8N_2Na]^- [Na \leftarrow Э_2]^+$; $[C_{12}H_8N_2Na \leftarrow Э]^- [Na \leftarrow Э]^+$

(II) (III)

где $Э = CH_3OCH_2—CH_2—OCH_3$

Для дилитиевого соединения также возможно два варианта строения (IV) и (V), отличающихся различной локализацией молекул эфира —

$[Э \rightarrow Li \leftarrow Э\ (C_{12}H_8N_2)]^- [Э_4 \rightarrow Li]^+$; $[Э_3 \rightarrow Li\ (C_{12}H_8N_2)]^- [Э_3 \rightarrow Li]^+$

(IV) (V)

где $Э = CH_3OCH_2CH_2OCH_3$.

Так как ион металла более склонен к координации, то более вероятным строением дилитиевого соединения феназина является структура (IV), в которой координационно-насыщенным является ионизированный атом металла.

В связи с установлением комплексной природы диметаллических соединений феназина, полученных в среде диметилового эфира этиленгликоля, представлялось интересным пересмотреть результаты Шленка и Бергмана [3] относительно состава натриевого соединения феназина, полученного ими в эфирной среде при действии динатрийбензофенонфенилимида на феназин. Основываясь только на определении металла (11,3%), они приняли полученное вещество за молекулярное соединение 9, 10-динатрий-9,10-дигидрофеназина с молекулой феназина.

Авторы не привели описания своих опытов, между тем это необходимо было сделать. При повторении их работы выяснилось, что если ограничиваться небольшим избытком динатрийбензофенонфенилимида, то получаются продукты с сильно колеблющимся содержанием металла, воспроизводимые же результаты получаются только при применении большого избытка указанного реагента. В этих условиях получается вещество с содержанием 15,6—16% натрия и 61—62% феназина, тогда как в молекулярном соединении динатрийдигидрофеназина с феназином, которое, якобы, получается, согласно Шленку и Бергману, натрия должно содержаться 11,33%, а феназина 88,67%.

Содержание металла и феназина в полученном нами динатриевом соединении феназина отвечает моноэфирату, которому, по аналогии с вышеописанными комплексными соединениями, следует придать строение (VI):

$[C_{12}H_8N_2Na]^- [Na \leftarrow O(C_2H_5)_2]^+$

(VI)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота. Металлические соединения феназина получались в двурогих ампулах.

Комплексное соединение 9,10-дилитий-9,10-дигидрофеназина с диметиловым эфиром этиленгликоля

0,6 г 9,10-дигидрофеназина растворялось в 9 мл диметилового эфира этиленгликоля и к раствору прибавлялось 30 мл эфирного раствора фениллития с содержанием двух эквивалентов металлоорганического соединения. Выделившийся коричневый осадок отфильтровывался на специальной воронке [4], промывался диметиловым эфиром этиленгликоля и высушивался в вакууме до постоянной убыли в весе. Затем комплекс покрывался слоем эфира и к нему прибавлялся эфирный раствор метанола, а затем вода. В водном слое определялось титрованием содержание металла. Из эфирного слоя отгонялся растворитель, и остаток сушился в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Разность между весом комплекса и суммой весов феназина (полученного в виде 9, 10-дигидрофеназина) и лития составляла вес комплексно-связанного диметилового эфира этиленгликоля.

Найдено %: Li 2,08; 2,06; феназина 24,83; 25,11

N

$\cdot 2Li \cdot 6C_4H_{10}O_2$. Вычислено %: Li 1,89; феназина 24,52

N

Электропроводность дилитиевого соединения феназина в диметиловом эфире этиленгликоля характеризуется следующими данными: молекулярный объем $g = 565$ л, удельная электропроводность $\varkappa = 4{,}47 \cdot 10^{-6}$ см$^{-1}\cdot$ $\cdot$ом$^{-1}$, молекулярная электропроводность $\lambda = 0{,}252$ см$^{-1}$ ом$^{-1}$.

Комплексное соединение 9,10-динатрий-9,10-дигидрофеназина с диметиловым эфиром этиленгликоля

К профильтрованному раствору динатриевого соединения антрацена, полученному встряхиванием в течение 25 час. смеси 1 г антрацена, 0,3 г натрия и 15 мл диметилового эфира этиленгликоля, прибавлено 0,7 г дигидрофеназина, растворенного в 10 мл диметилового эфира этиленгликоля. Выделившийся кирпично-красный осадок отфильтровывался, промывался тем же растворителем, сушился до постоянной убыли в весе и анализировался, как описано выше.

Найдено %: Na 10,90; 11,05; феназина 46,25; 45,00

N

$2Na \cdot 2C_4H_{10}O_2$. Вычислено %: Na 11,32; феназина 44,34

N

Электропроводность динатриевого соединения феназина в диметиловом эфире этиленгликоля: молекулярный объем $g = 160$ л, удельная электропроводность $\varkappa = 5{,}16 \cdot 10^{-6}$ см$^{-1}$ ом$^{-1}$, молекулярная электропроводность $\lambda = 0{,}825$ см$^{-1}$ ом$^{-1}$.

Комплексное соединение 9,10-динатрий-9,10-дигидрофеназина с диэтиловым эфиром

Смесь 4,5 г бензофенонанила, 1,1 г натрия и 80 мл эфира встряхивалась в течение 50 час. К профильтрованному вишнево-красному раствору динатрийбензофенонфенилимида прибавлялось 0,6 г феназина, растворен-

ных в 50 мл эфира. Полученный осадок отфильтровывался, промывался эфиром, сушился до постоянной убыли в весе и анализировался, как описано выше.

Найдено %: 16,0; 15,9; феназина 62,20; 61,30

$C_{12}H_8N_2$ (феназин) $\cdot 2Na \cdot (C_2H_5)_2O$. Вычислено %: Na 15,3; феназина 60,00

ВЫВОДЫ

1. Диметаллические соединения феназина, получаемые в среде 1,2-диметоксиэтана, представляют собой комплексные вещества. Динатриевые соединения феназина содержат в своем составе 2 молекулы 1,2-диметоксиэтана, дилитиевые — 6 молекул эфира.

2. Диметаллические соединения феназина, проводящие электрический ток в растворе 1,2-диметоксиэтана, обладают ионным строением. В них один атом щелочного металла находится в виде комплексного катиона, а второй ковалентно связан с отрицательно заряженной молекулой феназина.

3. Динатриевое соединение феназина, получаемое в эфире действием динатрийбензофенонфенилимида на феназин, представляет собой комплексное соединение, включающее в свой состав одну молекулу эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 3, 304.
2. Б. М. Михайлов, и Н. Г. Чернова, ДАН 74, 939 (1950).
3. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann. 463, 300 (1928).
4. Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН 78, 489 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

И. В. ГОСТУНСКАЯ, Г. В. ЛОЗА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДВУНЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. ГИДРИРОВАНИЕ 2, 3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА-1, 3 В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ, НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ

Данная работа является продолжением исследований закономерностей в присоединении каталитически возбужденного углеводорода к диеновым углеводородам с сопряженной системой двойных связей в присутствии платины, палладия и никеля. В работе Казанского и Поповой [1] описано восстановление диизокротила (2,5-диметилгексадиена-2,4) — углеводорода, у которого метильные группы связаны с 1-м и 4-м углеродными атомами сопряженной системы. Основным направлением присоединения водорода было присоединение в положение 1,2 сопряженной системы. Содержание 2,5-диметилгексена-3—углеводорода, образующегося при присоединении водорода в положение 1,4 сопряженной системы, составляло в случае гидрирования над платиной 13%, в случае палладия 6% и в случае никеля 9%.

При гидрировании изопрена — диенового углеводорода [2], относящегося к ряду диенов, содержащих метильные заместители у второго атома сопряженной системы, характер присоединения водорода, меняясь незначительно в случае платины, резко меняется в случае гидрирования над никелем и палладием: содержание в продуктах гидрирования 2-метилбутена-2—продукта присоединения водорода в положении 1,4 — при гидрировании с платиной составляет 15%, с палладием 41% и с никелем 40%.

Настоящая работа была предпринята с целью выяснения влияния двух метильных групп у 2-го и 3-го углеродных атомов сопряженной системы в 2,3-диметилбутадиене-1,3. Каталитическое гидрирование этого углеводорода изучалось Лебедевым [3] и Дюпоном [4]. По данным Лебедева при присоединении к 2,3-диметилбутадиену одной молекулы водорода в присутствии платины получается смесь углеводородов следующего состава:

2,3-Диметилбутен-1	— 32	мол. %
2,3-Диметилбутен-2	— 12	»
2,3-Диметилбутан	— 28	»
2,3-Диметилбутадиен	— 28	»

Авторы не выделяли индивидуальных углеводородов из продуктов гидрирования, а судили об их природе после удаления непрореагировавшего диена по кинетическим кривым гидрирования.

Дюпон изучал гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии никеля Ренея, а анализ продуктов гидрирования производил методом комбинационного рассеяния света. Содержание 2,3-диметилбутена-1 в продуктах гидрирования составило 63%, а содержание 2,3-диметилбутена-2—37%.

В данной работе исследовалось каталитическое гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии платиновой и палладиевой черни и скелет-

ного никеля. Исследование состава продуктов гидрирования производилось тем же способом, что и исследование продуктов гидрирования диизокротила и изопрена в предыдущих работах, т. е. путем ректификации реакционной смеси на высокоэффективных колонках с последующим исследованием состава полученных фракций (определение показателя преломления, удельного веса, бромных чисел). Применение одного и того же метода исследования гидрирования различных диенов в присутствии различных катализаторов дает возможность сравнить полученные результаты и установить влияние строения исходных диеновых углеводородов и природы катализатора на порядок присоединения водорода.

Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3, изученное в данной работе, показало, что, так же как и в случае изопрена и диизокротила, гидрирование идет по всем возможным направлениям. Содержание в реакционной смеси 2,3-диметилбутена-2 —продукта присоединения водорода в положении 1,4 сопряженной системы двойных связей — составляет 13 мол. % в случае гидрирования над платиной и 25 мол. % — в случае гидрирования над никелем. При гидрировании над платиной, так же как и во всех случаях гидрирования, изученных Лебедевым и в нашей лаборатории, при присоединении одной молекулы водорода образуется, кроме моноолефинов, продукт полного гидрирования и непрореагировавший диен.

Сравнение результатов гидрирования 2,3-диметилбутадиена и изопрена показывает, что в случае платины как катализатора состав реакционной смеси меняется незначительно, а в случае никеля — это изменение более существенно: в продуктах гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 содержится меньше продукта присоединения водорода в положении 1,4 сопряженной системы, чем в продуктах гидрирования изопрена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства 2,3-диметилбутадиена-1,3. 2,3-Диметилбутадиен-1,3 получался дегидратацией пинакона, синтезированного по методике Адамса, видоизмененной Гетлингом и Ждановой [5]. Дегидратация пинакона проводилась по методике Лебедева [3], с фосфорной кислотой в уксусном ангидриде, дающей максимальный выход диенового углеводорода по сравнению со всеми описанными в литературе способами. Синтезированный диен обладал следующими константами: т. кип. 69° (742 мм); n_D^{20} 1,4393; d_4^{20} 0,7266; найдено MR_D 29,70, вычислено MR_D для C_6H_{10} (F_2) 28,97. Литературные данные: т. кип. 68,9° (760 мм); n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 0,7263 [6].

Методика гидрирования и исследования продуктов гидрирования. Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 проводилось при комнатной температуре и атмосферном давлении в качающейся стеклянной утке со скоростью 300 двойных качаний в минуту. Количество поглощенного водорода замерялось в газовой бюретке на 180 мл с делениями на 0,2 мл. Отсчеты при построении кривой гидрирования производились через каждые 30 сек. Платиновая и палладиевая черни готовились по методу Вильштеттера [7], скелетный никель— по методу Адкинса [8]. Растворителем служил 96%-ный этиловый спирт.

В опытах, поставленных с целью изучения состава продуктов присоединения одной молекулы водорода к диену, реакция велась до поглощения заранее вычисленного для данной навески диена объема водорода. Перегонкой на колонке выделялась азеотропная смесь продуктов гидрирования со спиртом; спирт отмывался насыщенным раствором хлористого кальция, а углеводородная смесь перегонялась над натрием. Для удаления непрореагировавшего диенового углеводорода в случае гидрирования над платиной смесь полученных углеводородов обрабатывалась малеиновым ангидридом при нагревании до кипения в колбе с обратным холодильником

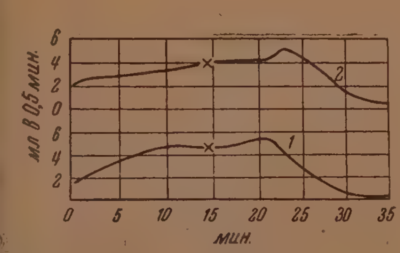
в течение часа. Идентификация полученных углеводородов проводилась путем определения температуры кипения, удельного веса, показателя преломления и бромного числа фракций [9]. Расчеты количеств различных углеводородов, получающихся в процессе гидрирования, проводились на основании данных кривых разгонки и свойств полученных фракций.

Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии платиновой черни. Условия проведения двух опытов гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 с целью снятия кривых гидрирования даны в табл. 1.

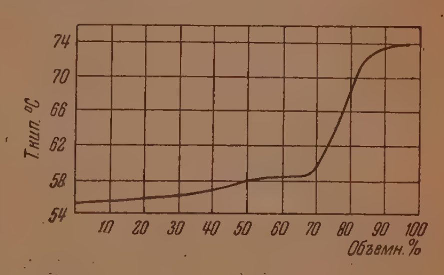
Таблица 1

№ опыта	Количество углеводорода в г	Количество катализатора в г	Количество спирта в мл	Температура в °С при 740 мм	Количество водорода в мл	
					поглощено	вычислено
1	0,4083	0,0972	10,0	22	220	242
2	0,4097	0,0978	10,0	22	256	249

Кривая гидрирования, приведенная на фиг. 1, показывает, что процесс гидрирования в присутствии платины протекает сложно. Присоединение одного моля водорода (момент присоединения молекулы водорода отмечен на кривой значком $^{\times}$) не сказывается на характере кривой; изменение скорости гидрирования происходит после присоединения $\approx 70\%$ водорода (от вычисленного). Кривые гидрирования, полученные в данной работе, близки к кривым, полученным Лебедевым.



Фиг. 1. Кривая гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии платиновой черни: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2



Фиг. 2. Кривая разгонки продуктов присоединения одной молекулы водорода к 2,3-диметилбутадиену-1,3 в присутствии платиновой черни

С целью более подробного изучения процесса гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 было проведено гидрирование 54,0 г диена на 50%, т. е. к одному молю диена присоединялся один моль водорода. Из смеси со спиртом выделено 47,0 г продукта гидрирования; после обработки полученной смеси малеиновым ангидридом получено 32 г углеводородной смеси, которая затем была подвергнута разгонке на колонке в 70 теоретических тарелок. Результаты разгонки и характеристика полученных фракций приведены в табл. 2, кривая разгонки дана на фиг. 2.

Константы углеводородов, которые могут образоваться при гидрировании 2,3-диметилбутадиена-1,3, приведены в табл. 3.

Сравнение характеристик фракций и данных табл. 3 показывает, что фракция I содержит главным образом 2,3-диметилбутен-1, фракция III —2,3-диметилбутан, фракция V— 2,3-диметилбутен-2, вероятно с небольшой примесью не полностью удаленного диена, которая несколько повысила константы фракции V по сравнению с константами чистого моно-

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С при 760 мм (рт. ст.)	Количество фракции в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычислено	MR найдено	Бромное число	Количество олефинов в %	Количество парафина в %
I	55,3—56,1	36,2	1,3882	0,6771	29,44 для C_6H_{12}	29,29	186,1	97,6	2,4
II	56,1—57,8	18,2	1,3822	0,6707	—	—	115,0	60,3	39,7
III	57,8—58,3	15,6	1,3741	0,6621	29,90 для C_6H_{14}	29,67	5,0	2,6	97,4
IV	58,3—72,2	10,9	1,4030	0,6940	—	—	96,2	50,5	49,5
V	72,2—73,5	7,5	1,4162	0,7112	29,44 для C_6H_{12}	29,39	*	—	—
Кубовый остаток		3,8							
Всего		92,2%							
Потери		7,8%							

* При определении бромного числа фракции V, состоящей, в основном, из 2,3-диметилбутена-2, не удалось получить сходящихся результатов.

Таблица 3

Углеводород	Т. кип. в °С (при 760 мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
2,3-Диметилбутен-1 . .	55,64	1,3904	0,6779	[10]
2,3-Диметилбутен-2 . .	73,21	1,4122	0,7080	[10]
2,3-Диметилбутан . . .	57,99	1,3750	0,6616	[10]

олефина; фракции II и IV — промежуточные фракции, содержащие смеси предельного углеводорода с моноолефинами—2,3-диметилбутеном-1 (фракция V) и 2,3-диметилбутеном-2 (фракция IV). Состав смесей определяется при помощи бромных чисел. На основании данных табл. 2 произведен расчет суммарного содержания отдельных углеводородов в смеси, взятой на разгонку после удаления непрореагировавшего диена. Расчет состава реакционной смеси до удаления диена сделан на основании правила Лебедева, заключающегося в том, что молярные количества диенового и насыщенного углеводородов в момент присоединения одной молекулы водорода к диену равны. Результаты таких расчетов приведены в табл. 4

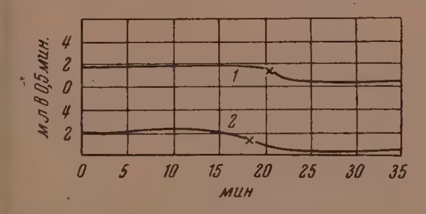
Таблица 4

Углеводород	Количество: после удаления диена в мол. %	Количество: до удаления диена в мол. %
2,3-Диметилбутен-1	51,5	39
2,3-Диметилбутен-2	17,1	13
2,3-Диметилбутан	31,4	24
2,3-Диметилбутадиен-1,3	—	24

Преобладающим направлением гидрирования 2,3-диметилбутадиена в присутствии платиновой черни является присоединение водорода в положении 1,2 сопряженной системы. Полученные результаты близки к данным Лебедева.

Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии скелетного никеля. Условия проведения двух опытов гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 с целью получения кривых гидрирования даны в табл. 5. Кривые гидрирования изображены на фиг. 3.

Кривые гидрирования в присутствии никеля сильно отличаются от кривых гидрирования в присутствии платины. Резко выраженный перелом на кривой наступает в момент присоединения одной молекулы водорода.



Фиг. 3. Кривая гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии скелетного никеля: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2

Фиг. 4. Кривая разгонки продуктов присоединения одной молекулы водорода к 2,3-диметилбутадиену-1,3 в присутствии скелетного никеля

С целью исследования продуктов реакции в присутствии скелетного никелевого катализатора проведено гидрирование на 50% 51 г 2,3-диметилбутадиена-1,3; после выделения его из смеси со спиртом получено 44 г продуктов гидрирования, подвергнутых далее ректификации на колонке в 70 теоретических тарелок в присутствии н. гептана. Кривые разгонки приведены на фиг. 4, результаты разгонки и характеристика полученных фракций даны в табл. 6

Фракции I и II содержат в основном 2,3-диметилбутен-1, фракция III — смесь 2,3-диметилбутена-1 и непрореагировавшего диенового углеводорода, фракция IV—2,3-диметилбутен-2 с небольшой примесью диена, фракция V—2,3-диметилбутен-2. Продукта полного гидрирования в продуктах реакции не обнаружено. На основании кривой разгонки и данных табл. 6. приближенно рассчитан состав углеводородной смеси, полученной в результате гидрирования:

2,3-Диметилбутен-1 — 26,8 г, 66,6 мол. %
2,3-Диметилбутен-2 — 10,4 г, 25,1 »
2,3-Диметилбутадиен-1,3 — 3,4 г, 8,3 »

Так же как и при гидрировании над платиной в присутствии никеля, основным направлением реакции является присоединение водорода в положении 1,2 сопряженной системы.

Таблица 5

№ опыта	Количество углеводорода в г	Количество катализатора в г	Количество спирта в мл	Температура в °С при 754 мм	Количество водорода в мл	
					поглощено	вычислено
1	0,3229	0,1151	25,0	18	108,0*	194
2	0,3344	0,1197	25,0	18	101,4*	199

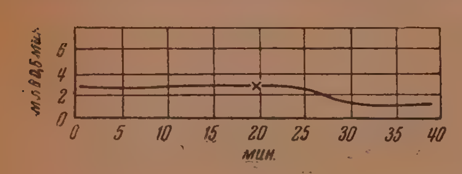
* Ввиду того что гидрирование на последней стадии шло с очень малой, но постоянной скоростью, реакция не была доведена до конца.

Таблица 6

№ фракции	Т. кип. в °C при 760 мм	Количество фракции в %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычислено	MR найдено	Бромное число	Количество олефинов в %
I	50—55,5	2,4	1,3879	—	для C_6H_{12}			
II	55,5	57,1	1,3903	0,6776	29,44	29,38	190	100
III	55,6—70,4	6,2	1,4250	0,7200	—	—	—	—
IV	70,5—73,9	16,5	1,4173	0,7185	—	—	—	—
V	73,9	10,2	1,4120	0,7114	29,44	29,38	*	—
Куб. остаток и потери		7,6						

* Бромное число определить не удалось.

Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3, в присутствии палладиевой черни. Условия проведения одного опыта гидрирования с целью снятия кинетической кривой были следующие: навеска диена 0,4950 г (0,006 мол), навеска катализатора 0,0635 г (0,0006 мол). Для растворения диена взято 10 мл этилового спирта. Гидрирование проводилось при температуре 21° и давлении 750 мм. Израсходован на гидрирование навески 261 мл водорода. Теоретически требуется 293 мл водорода. Кривая гидрирования, приведенная на фиг. 5, близка к кривой гидрирования в присутствии никеля. К сожалению, опыта гидрирования на 50% больших количеств диметилбутадиена в присутствии палладиевой черни провести не удалось.



Фиг. 5. Кривая гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии палладиевой черни

ВЫВОДЫ

1. Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии платины и никеля идет по всем возможным направлениям.

2. Сравнение результатов гидрирования 2,3-диметилбутадиена-1,3 и изопрена показывает, что над платиной присоединение водорода в различных направлениях происходит примерно в одних и тех же соотношениях для обоих диенов; в случае никеля эти соотношения различны.

3. При гидрировании 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии никеля образуется меньше продукта присоединения водорода в положении 1,4 (25%), чем при гидрировании изопрена в аналогичных условиях (40%).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 7.X.1954.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и Н. И. Попова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 3, 422.
2. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, А. М. Гранат, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 670.
3. С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, ЖРХО, 60, 793 (1928).
4. J. Dupont, C. Paquot, C. r. 205, 805 (1937).
5. В. А. Гетлинг, Н. В. Жданова, Синт. каучук 5, 15 (1933).
6. P. M. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1943.
7. R. Wilstätter, Ber. 41, 2198 (1908).
8. H. A. Adkins, V. Covert, J. Am. Chem. Soc., 51, 4116 (1932).
9. Г. Д. Гальперн, Е. В. Виноградова, Химия твердого топлива, 8, 354 (1937).
10. Р. Д. Оболенцев, «Физические константы углеводородов жидких топлив и масел», Гостоптехиздат, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

Н. И. ШУЙКИН и В. А. ТУЛУПОВ

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА

В области контактных превращений пиперилена пока имеются единичные исследования. Так, Франк, Еммик и Джонсон [1] изучали термические превращения цис- и транс-изомеров пиперилена при 600° под действием иода при температуре их кипения. Они пришли к выводу, что обе формы пиперилена, будучи взяты в чистом виде, дают смесь изомеров. При 600° эта смесь содержит 40—45% цис-пиперилена, а равновесие, достигаемое через 18 час., характеризуется образованием смеси, содержащей 87% транс-формы.

Кеннеди и Хетцель [2] исследовали каталитические превращения пиперилена на $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ и различного состава алюмосиликатах; ими было замечено, что при температуре 600—620° в вакууме пиперилен претерпевает частичный крекинг с одновременным образованием циклопентадиена, содержание которого в конденсате в некоторых опытах достигало 9%. По мнению указанных авторов, реакция циклизации пиперилена является некаталитической. Такое заключение относительно данной реакции нам представлялось недостаточно обоснованным и поэтому мы решили изучить ее более подробно. Мы детально исследовали превращения пиперилена при различных температурах и давлениях в контакте с различными катализаторами, при этом пытались выяснить влияние содержания в исходном пиперилене цис- и транс-изомеров на выход циклопентадиена. Одновременно мы наблюдали также взаимопревращение цис-пиперилена в транс-пиперилен под действием контакта. На основании термодинамических данных для пиперилена, опубликованных Кильпатриком, Беккетом, Прозеном, Питцером и Россини [3], мы подсчитали по приближенному уравнению

$$-RT \ln K_p = \Delta H^{\circ}_{298,16^{\circ}} - T\Delta S^{\circ}_{298,16^{\circ}} = \Delta Z,$$

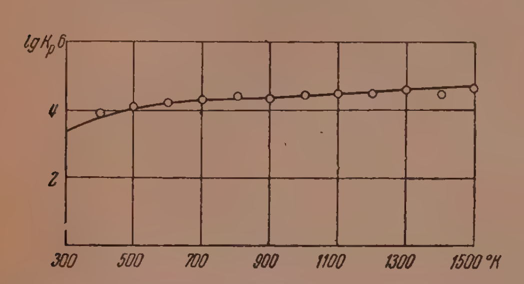
с одной стороны, значение равновесной константы для взаимного превращения цис- и транс-пипериленов при температурах их кипения, а с другой — логарифмы констант реакции циклизации при различных температурах. Из-за отсутствия величин термодинамического потенциала для циклопентадиена эти величины мы определяли на основании соответствующих данных для циклопентана и циклопентена [4], пренебрегая эффектом сопряжения двойных связей в циклопентадиене и полагая, что

$$\Delta Z_{C_5H_6} = 2\Delta Z_{C_5H_8} - \Delta Z_{C_5H_{10}}.$$

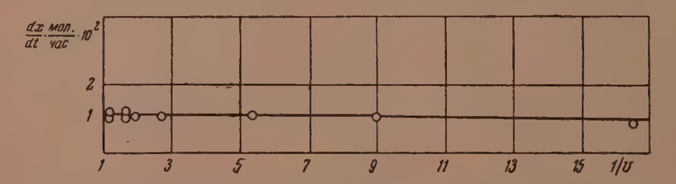
Взяв в случае взаимообращаемости геометрических изомеров пиперилена для ΔZ цис- и транс-форм 35816 кал/мол и 36025 кал/мол соответственно, мы нашли, что $K_{p315,16^{\circ}} = 1{,}004$, что соответствует содержанию в смеси 50,01% цис- и 49, 99% транс-пиперилена. Ввиду того, что с повышением температуры, вплоть до 1500° K разница в величинах ΔZ для изомеров пиперилена остается практически постоянной, не превышающей 200—300 кал/мол, константа равновесия стремится к единице. Отсюда следует, что

практически для всех температур, при условии достижения равновесия, равновесная смесь должна содержать одинаковые количества обеих форм, а не сильно разнящиеся, как это показано у Франка с соавторами (87% транс-формы при 315,16° К и 55—60% при 873,16° К) [1]. Зависимость логарифма константы равновесия образования циклопентадиена от температуры представлена на фиг. 1.

Как видно из табл. 1 (см. экспериментальную часть), в то время как выходы циклопентадиена в катализате сильно изменяются в зависимости от температуры, доходя при катализе на $Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2) до 50,4% при 650°, глубина превращения пиперилена в циклопентадиен не превышает 18,5%. При изучении кинетики циклизации пиперилена нами было установлено, что реакция дегидроциклизации протекает весьма медленно. Константы скорости реакции, определенные при 550 и 600°, составляют соответственно $8{,}03 \cdot 10^{-5}$ и $5{,}41 \cdot 10^{-4}$ мол/см. Энергия активации равна 59105 кал/мол. При данных значениях констант для полного превращения одного грамм-моля пиперилена в циклопентадиен при 600° за час необходим слой катализатора $\sim 1{,}8 \cdot 10^5$ см длины при единице поперечного сече-



Фиг. 1. Логарифмическая зависимость от температуры константы равновесия образования циклопентадиена из пиперилена



Фиг. 2. Зависимость скорости образования циклопентадиена из пиперилена от величины обратной объемной скорости

ния, а при единичном слое катализатора приблизительно такое же количество времени в часах. Казалось бы, что препятствием к достижению термодинамического равновесия является малая скорость реакции и с увеличением времени контакта можно достигнуть бо́льших глубин превращения пиперилена в циклопентадиен. Однако, как видно по данным кинетических измерений из фиг. 2, скорость образования циклопентадиена не зависит от времени контакта пиперилена с катализатором.

Из данных табл. 1 следует, что в противоположность утверждению Кеннеди и Хетцеля [2] выход циклопентадиена зависит от природы катализатора и что, следовательно, реакция является каталитической. Это особенно заметно по результатам опытов на алюмо-марганцевых катализаторах различного состава. В то время как на выход циклопентадиена существенное влияние оказывает природа и состав катализатора, глубина превращения пиперилена в циклопентадиен не зависит от относительных количеств цис- и транс-форм, присутствующих в исходном пиперилене, как это видно из данных табл. 6.

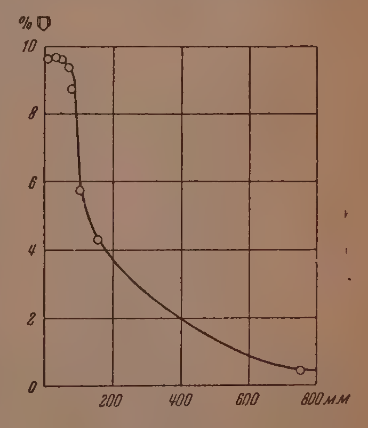
В ряде опытов (табл. 7) катализаты после выделения из них циклопентадиена были разогнаны на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок; при этом во фракции с т. кип. 41,7—43,8°, содержащей пиперилен, на основании величины показателя преломления были рассчитаны относитель-

ные количества цис- и транс-изомеров пиперилена. Оказалось, что независимо от состава исходной смеси пипериленов получается смесь, содержащая 42—50% транс-пиперилена, что хорошо согласуется с рассчитанным нами соотношением на основании термодинамических данных, и несколько расходится с результатами, полученными Франком с соавторами [1]. Независимость выхода циклопентадиена от состава исходной смеси геометрических изомеров пиперилена, равно как и каталитический характер реакции, позволяют сделать заключение, что в процессе образования циклопентадиена происходит адсорбция пиперилена на катализаторе таким образом, что дальнейшим актом превращения как цис-, так и транс-формы дают равноценные и в энергетическом и в стерическом отношениях промежуточные состояния. Из рассмотрения пространственных форм обоих изомеров видно, что молекула наиболее вероятно адсорбирована положением 3—4.

$$\underset{\text{транс-форма}}{H{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}H_3} \qquad \underset{\text{цис-форма}}{H{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}H_3}$$

Взаимопревращаемость обеих геометрических форм возможна только в случае «прокручивания» вокруг связи 3—4; снятие же высокого потенциального барьера торможения происходит в результате ослабления или раскрытия π-связи и закрепления молекулы пиперилена на катализаторе положением 4.

Существенное влияние на выход циклопентадиена оказывает давление, при котором проводится реакция. Как видно из кривой фиг. 3, составленной по данным табл. 7, в области сравнительно малых давлений—приблизительно до 70 мм выход циклопентадиена практически не изменяется. Однако с повышением давления выход циклопентадиена резко падает. Одновременно увеличивается крекинг.



Фиг. 3. Зависимость выхода циклопентадиена от давления в контакте с $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (1 : 1)

В опытах при атмосферном давлении из продуктов катализа нами были выделены бензол, толуол и *о*-ксилол. Эти углеводороды, по нашему мнению, образуются в результате вторичных превращений продуктов димеризации пиперилена.

Как было показано ранее [5], пиперилен димеризуется в 1-метил-5-пропенилциклогексен-2

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightarrow \text{(цикл: } CH_2{-}CH{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH\text{)}{-}CH{=}CH{-}CH_3,$$

который далее может подвергаться дегидрогенизации или непосредственно, или после предварительной изомеризации в метилпропилциклогексадиен, с образованием метилпропилбензола

CH₂ — CH — CH — CH=CH — CH₃ (кольцо: CH=CH, CH₂, CH—CH₃) → CH (кольцо) C — CH₂ — CH₂ — CH₃, CH₂, CH—CH₃ → CH (кольцо) C — C_3H_7, CH + H_2; C—CH₃

последний в результате диалкилирования и изомеризации, повидимому, и дает обнаруженные нами в катализате ароматические углеводороды. Необходимо отметить, что процесс циклизации пиперилена в циклопентадиен протекает сложно, сопровождаясь реакциями перераспределения водорода, изомеризации, полимеризации и крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Чистые окисные и смешанные катализаторы [$Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (1:1); $Al_2O_3 + MnO$ (1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6); Al_2O_3, ZnO] получались из соответствующих нитратов осаждением 25%-ным раствором аммиака. Отмытые от нитрат-иона, они формовались в виде цилиндриков и просушивались при 150°. Алюмо-марганцевые катализаторы перед проведением опытов восстанавливались в каталитической трубке водородом при постепенном повышении температуры до 600° до прекращения выделения воды.

Силикаты цинка и магния (Zn_2SiO_4, Mg_2SiO_4) приготовлялись тщательным растиранием в ступке отдельно полученных гидроокисей цинка и магния с силикагелем. После смешения катализаторы формовались в цилиндрики и просушивались при 150°. Андалузит механически измельчался в кусочки и употреблялся без предварительной обработки.

Мелкодисперсные платина и палладий на носителях получались восстановлением формалином и щелочью при охлаждении хлористого палладия и хлорной платины, растворами которых предварительно пропитывались активированный уголь и промышленный алюмосиликатный катализатор. Эти катализаторы содержали 5% Pd на угле и 6% Pt на алюмосиликате.

Платина на силикагеле приготовлялась прокаливанием 150 мл силикагеля, пропитанного раствором 7 г хлорной платины в 50 мл воды, с последующим восстановлением водородом при 300°. Катализатор содержал 4% Pt.

Аппаратура, методика проведения опытов и анализа катализатов

Исследование превращений пиперилена проводилось в кварцевой трубке диаметром 18 мм в проточной системе. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. В рядовых опытах пиперилен подавался в зону реакции из автоматической бюретки, а при проведении кинетических измерений подача осуществлялась при помощи сконструированного нами цилиндра емкостью ~100 мл, шлифом соединявшегося с каталитической трубкой. Внутри цилиндра помещалась спираль, обогреваемая электрическим током стабилизированного напряжения. Скорость подачи вещества определялась силой проходящего по спирали тока. Для проведения опытов бралось от 20 до 80 г пиперилена. Все опыты, за исключением одного, проводились в вакууме. Продукты реакции собирались в при-

емнике, охлаждаемом водой, и далее в трех последовательно соединенных ловушках, две из которых погружались в смесь сухого льда и метилового спирта, а третья — в жидкий азот. В последней ловушке конденсировались главным образом газы, состоящие в основной массе из непредельных углеводородов состава C_2—C_4 и метана. Жидкий катализат тотчас после опыта подвергался анализу на циклопентадиен по методике Афанасьева [6]. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Циклизация пиперилена в циклопентадиен при 25—30 мм

№ опыта	Катализатор	Температура в °С	Объемная скорость в час⁻¹	Содержание циклопентадиена в катализате в %	Глубина превращения в циклопентадиен в %	Глубина крекинга в %
1	$Pt-SiO_2$	500	0,5	1,3	1,1	12,0
2	Pt — алюмосиликат	500	0,006	3,0	2,2	33,0
3	Zn_2SiO_4	500	0,4	8,6	7,5	13,1
4	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2)	500	0,5	9,1	8,1	12,2
5	$Pt-SiO_2$	550	0,5	5,3	4,1	22,5
6	Pt — алюмосиликат	550	0,16	2,3	2,0	16,0
7	Zn_2SiO_4	550	0,5	10,2	9,1	12,7
8	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2)	550	0,5	12,1	10,5	13,0
9	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 4)	550	0,5	1,1	0,9	13,5
10	$Pt-SiO_2$	600	0,5	5,4	4,1	25,0
11	Pt — алюмосиликат	600	0,2	23,0	13,1	24,0
12	Pd — уголь	600	0,5	10,7	7,3	32,0
13	Акт. уголь	600	0,5	6,5	5,6	15,0
14	Zn_2SiO_4	600	0,5	21,9	15,9	15,0
15	ZnO	600	0,5	0,6	0,2	34,5
16	Mg_2SiO_4	600	0,5	9,9	7,1	28,0
17	Al_2O_3	600	0,5	1,4	0,9	37,0
18	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (1 : 1)	600	0,5	9,7	8,1	15,4
19	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 1)	600	0,5	6,9	3,6	54,5
20	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2)	600	0,5	21,7	12,8	43,7
21	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 4)	600	0,5	2,3	1,6	32,0
22	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 6)	600	0,5	4,6	2,5	21,0
23	$Al_2O_3 + TiO_2$ (1 : 19)	600	0,5	3,5	2,0	12,5
24	Андалузит	600	0,5	5,9	5,4	10,0
25	Zn_2SiO_4	650	0,5	32,9	15,0	54,4
26	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2)	650	0,5	50,4	18,5	62,0

После определения циклопентадиена катализаты перегонялись на колонке в 30 теоретических тарелок над бисульфатом натрия с полным возвратом флегмы в течение 3 час. При этом циклопентадиен нацело димеризуется. Катализаты различных опытов, проводившихся с одним и тем же катализатором, объединялись и перегонялись на колонке в 70 теоретических тарелок. Во всех случаях выделялись головная фракция (с т. кип. до 41,7°), пипериленовая фракция(с т. кип.41,7—43,8°) и остаток, содержащий димер циклопентадиена и иные продукты уплотнения. Относительные количества и свойства отдельных фракций приведены в табл. 2.

Соединенные головные фракции опытов № 1, 5 и 10; 2, 6 и 11; 3, 7, 14 и 25; 4, 8, 20 и 26 бромировались в уксусной кислоте. После отмывания и обезвоживания от бромюров отгонялись на водяной бане оставшиеся без изменения предельные углеводороды. Затем бромиды охлаждались и делились на твердую и жидкую фракции. Твердые бромиды раскристаллизовывались из петролейного эфира и спирта, а жидкие перегонялись в вакууме. Полученные при этом данные отражены в табл. 3 и 4.

Судя по свойствам, в парафиновой части присутствуют н. пентан и изопентан, а среди твердых бромидов 1,2, 4,5-тетрабромпентан (I) и 1,2, 3, 4,-тетрабромпентан (II).

Таблица 2

Продукты контактно-каталитических превращений пиперилена

№№ опытов *	Катализатор	Свойства головной фракции (нач. кип.-41,7°): т. кип. в °C (испр.)	d_4^{20}	n_D^{20}	содерж. в объемн. %	Свойства пипериленовой фракции (41,7—43,8°): d_4^{20}	n_D^{20}	содерж. в объемн. %	Содержание остатка в объемн. %
1, 5 и 10	Pt — SiO_2	26—41,7	0,6628	1,3983	17,3	0,6821	1,4275	67,9	13,4
2, 6 и 11	Pt — алюмосил.	27,5—41,7	0,6701	1,4010	10,7	0,6829	1,4331	75,3	8,7
12	Pd — уголь . . .	18—41,7	0,6680	1,3955	15,5	0,6834	1,4329	73,5	11,1
13	Акт. уголь . . .	22—41,7	0,6674	1,3947	14,2	0,6831	1,4330	80,2	5,4
3, 7, 14 и 25	Zn_2SiO_4	34,3—41,7	0,6915	1,4122	5,9	0,6828	1,4330	75,4	17,7
18	$Al_2O_3 + MnO$ (1:1)	30—41,7	0,6884	1,4085	4,8	0,6830	1,4330	84,4	8,9
4, 8, 20 и 26	$Al_2O_3 + MnO$ (1:2)	27,0—41,7	0,6718	1,4015	7,4	0,6829	1,4331	81,7	10,3
9 и 21	$Al_2O_3 + MnO$ (1:4)	26,3—41,7	0,6640	1,3975	12,9	0,6824	1,4325	76,7	9,0
22	$Al_2O_3 + MnO$ (1:6)	26,0—41,7	0,6615	1,3960	16,0	0,6825	1,4325	73,0	9,7
18	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$(1:1)	26,0—41,7	0,6630	1,3970	20,1	0,6828	1,4325	77,1	12,5
23	$Al_2O_3 + TiO_2$(1:19)	26,5—41,7	0,6693	1,3992	14,7	0,6836	1,4339	73,1	11,8
16	Mg_2SiO_4	29—41,7	0,6720	1,4031	8,4	0,6812	1,4307	72,1	18,2
24	Андалузит	27,3—41,7	0,6712	1,3997	4,3	0,6828	1,4332	88,2	5,9
17	Al_2O_3	29,4—41,7	0,6883	1,4075	4,7	0,6824	1,4329	85,9	8,3
15	ZnO	30,1—41,7	0,6892	1,4080	6,2	0,6817	1,4328	84,7	7,9

* Нумерация опытов та же, что и в табл. 1.

Таблица 3

Продукты, выделенные после бромирования головных фракций (т. кип. до 41,7°)

№№ опытов	Парафиновая часть: т. кип. в °C (испр.)	d_4^{20}	n_D^{20}	объем в мл	Твердые бромюры: I т. пл. в °C	II т. пл. °C
1, 5 и 10	27,3—36,5	0,6270	1,3581	2,3	84,6	116
2, 6 и 11	27,5—37,1	0,6283	1,3585	1,2	86,3—86,5	116
3, 7, 14 и 25	Отсутствует				—	116
4, 8, 20 и 26	27,2—37,4	0,6266	1,3579	1,3	—	116

Таблица 4

Жидкие бромюры, выделенные из продуктов бромирования головной фракции (с т. кип. до 41,7°) катализатов опытов № 1, 2, 5 и 7

Фракции т. кип. в °C / № опыта	55—60° (12 мм): d_4^{20}	n_D^{20}	60—65° (12 мм): d_4^{20}	n_D^{20}	65—70° (12 мм): d_4^{20}	n_D^{20}	выше 70° (12 мм): n_D^{20}
1	1,6712	1,5101	1,6772	1,5093	1,6752	1,5112	1,5135
2	1,6710	1,5092	1,6781	1,5107	1,6760	1,5107	1,5140
5	1,6707	1,5090	1,6780	1,5105	1,6759	1,5110	1,5137
7	1,6715	1,5098	1,6782	1,5110	1,6762	1,5106	1,5160

Как видно из сравнения с константами табл. 5, полученные нами бромюры являются смесью дибромпентанов. Следовательно, в результате каталитических превращений пиперилена, наряду с циклопентадиеном, образуются также в результате перераспределения водорода пентаны и пентены. Влияние на выход циклопентадиена относительного соотношения цис- и транс-форм пиперилена представлено в табл. 6. В каждый из четырех опытов мы брали свежую порцию катализатора (50 мл) и 40 г пиперилена с различным соотношением цис- и транс-изомеров, полученных в результате фракционирования продажного пиперилена на колонке в 70 теоретических тарелок. Опыты проводились при 600°; состав смеси устанавливался по значениям показателя преломления.

Таблица 5

Литературные данные для свойств дибромпентанов

Дибромпентаны	Т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Литерат. ссылка
2-Метил-2,3-дибромпентан	56—58 (12)	1,6717	1,5112	[7]
1,2-Дибромпентан	58—60 (10—11)	1,6708	1,5088	[8]
2-Метил-3,4-дибромпентан	65—66 (12)	—	—	[9]
2,3-Дибромпентан	58—58,5 (12)	1,6821	1,5099	Получен нами

Таблица 6

Каталитические превращения смесей цис- и транс-форм пиперилена при различном их соотношении (объемная скорость 0,5 час$^{-1}$)

№ опыта	Катализатор	Исходный пиперилен		Содержание циклопентадиена в катализате в %	Пиперилен, выделенный из катализата	
		n_D^{20}	содержание транс-формы в %		n_D^{20}	содержание транс-формы в %
1	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2) . .	1,4310	83,3	20,4	1,4332	46,7
2	$Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2) . .	1,4330	50,0	21,7	1,4335	41,7
3	Zn_2SiO_4	1,4325	57,0	21,9	1,4330	50,0
4	Zn_2SiO_4	1,4344	27,0	21,0	1,4333	45,0

Зависимость выхода циклопентадиена от давления при превращениях пиперилена в контакте с $AlO_3 + Cr_2O_3$ (1 : 1)

Опыты проводились при различных давлениях с постоянной объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$ при 600°. В каждый опыт мы брали свежую порцию катализатора (50 мл) и 80 г пиперилена с n_D^{20} 1,4310. После определения содержания циклопентадиена катализат разгонялся на колонке в 30 теоретических тарелок для отделения части, выкипавшей до 44°. Остаток перегонялся из колбочки Фаворского. Полученные результаты приведены в табл. 7.

В остатке (фр. с т. кип. 44—160°) опыта № 8 после удаления из него непредельных углеводородов обработкой 80%-ной серной кислотой были найдены бензол, толуол и *о*-ксилол.

Таблица 7

Выход циклопентадиена при превращениях пиперилена на $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (1 : 1) в зависимости от давления

№ опыта	Давление в мм рт. ст.	Содержание циклопентадиена в катализате в %	Остаток с т. кип. > 44°		Глубина крекинга в %
			вес в г	количество в % (к катализату)	
1	10	9,7	3,7	10,1	15,4
2	30	9,7	3,7	10,5	17,8
3	50	9,6	3,9	12,1	36,5
4	70	9,4	4,0	13,5	37,4
5	90	8,9	4,2	13,8	38,0
6	100	5,7	4,2	14,1	39,0
7	150	4,3	4,5	14,3	43,7
8	760	0,4	4,7	14,0	57,5

Зависимость выходов циклопентадиена от времени контакта с Pt-алюмосиликатным катализатором (6% Pt)

Перед началом опытов, во избежание искажения результатов за счет снижения активности, катализатор был дважды последовательно окислен воздухом и восстановлен водородом в условиях регенерации. Для проведения каждого опыта мы брали 100 мл катализатора и в разных опытах от 5 до 60 г пиперилена с n_D^{20} 1,4330. Результаты опытов были использованы для расчета констант по уравнению кинетики в потоке Панченкова [10] для случая сильной адсорбции:

$$k = \frac{nx}{l},$$

где k — константа скорости, n — число молей пиперилена, поступающих в единицу времени в реакционную зону; x — глубина превращения; l — длина реакционной зоны, заполненной катализатором, в нашем случае равная 40 см. Условия опытов и значения констант приведены в табл. 8. При температуре 600° и объемных скоростях 0,06 и 0,1 час$^{-1}$ образовалось за час циклопентадиена соответственно 0,00852 и 0,0115 г-мол при

Таблица 8

Зависимости выходов циклопентадиена от времени контакта с Pt-алюмосиликатным катализатором

№ опыта	Температура в °C	Скорость подачи пиперилена в мол/час	Скорость образования циклопентадиена в мол/час	Глубина превращения в долях моля	Константа скорости в мол/см
1	600	0,910	0,0099	0,022	0,000500
2	600	0,667	0,0120	0,037	0,000601
3	600	0,576	0,0107	0,040	0,000577
4	600	0,397	0,0100	0,052	0,000501
5	600	0,197	0,0107	0,102	0,000500
6	600	0,910	0,0110	0,024	0,000545
7	600	0,667	0,0107	0,034	0,000567
8	550	0,164	0,0031	0,019	0,0000777
9	550	0,197	0,0035	0,016	0,0000812
10	550	0,164	0,0033	0,020	0,0000820

глубине превращения 0,138 и 0,117 (фиг. 2). На основании полученных констант найдено их среднее значение: для 550°К — $8,03 \cdot 10^{-5}$ мол/см, для 600°К — $5,41 \cdot 10^{-4}$ мол/см. Подстановкой этих значений в уравнение Аррениуса определена энергия активации в 59105 кал/мол., причем, так как адсорбция сильная, то энергия активации является истинной.

О механизме образования циклопентадиена

Недавно было высказано единственное соображение [2] относительно механизма циклизации пиперилена, по которому реакция идет в две стадии:

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH - CH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \quad (1)$$

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_2^{\bullet} \rightarrow \begin{matrix} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \quad CH \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix} + H^{\bullet}; \quad 2H^{\bullet} \rightarrow H_2 \quad (2)$$

В первой стадии образуется радикал пиперилена (R′) и атомарный водород. Для суждения о действительном механизме реакции необходимо принять во внимание кинетические данные реакции, наличие в продуктах реакции пентанов и пентенов и отсутствие циклопентена, каталитический характер реакции, наличие в продуктах реакции (в некоторых опытах) пентадиена-1,4 и наличие верхней границы выходов циклопентадиена. На основании этих данных мы полагаем, что реакция идет по радикальному механизму в три стадии. В первой стадии молекула пиперилена адсорбируется на поверхности катализатора положением 3—4; при этом освобождается валентность у 3-го атома углерода с образованием радикала, который изомеризуется в β-положение, и свободная валентность переходит на 5-й атом углерода:

$$CH_2{=}CH{-}\overset{\bullet}{C}H{-}\underset{K}{CH}{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{K}{CH}{-}CH_2^{\bullet}$$

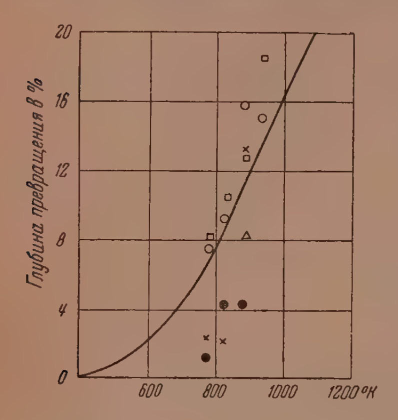
(K—катализатор)

Образующийся вторичный радикал может не изомеризоваться, а десорбироваться. При этом происходит цис⇄транс-обращение.

β-Изомеризацию радикалов наблюдали Воеводский и Мардалейшвили [11], изучавшие реакции дейтерообмена в первичных н. пропильном и изобутильном радикалах.

Теплота реакции первой стадии образования и изомеризации будет складываться из энергии разрыва π-связи (40—45 ккал) и разницы в энергиях разрыва C—H-связи между первичным и вторичным атомами углерода (~5 ккал). Таким образом она будет равняться ≃45—50 ккал/мол. Энергия же активации на основании этого будет оцениваться величиной в 55—60 ккал/мол, что хорошо совпадает с найденной на опыте величиной (~60 ккал). Радикал $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{K}{CH}{-}CH_2^{\bullet}$ может десорбироваться с образованием пентадиена-1,4 или внутримолекулярно присоединиться по двойной связи с образованием другого циклического соединения радикала $\begin{matrix} {}^{\bullet}CH - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CHK \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$ (2-я стадия). Эта стадия проходит с незначительной энер-

гией активации. В следующую стадию (3-ю) без затраты энергии активации происходит перераспределение водорода между радикалом, образующимся во второй стадии, и пипериленом; при этом получаются циклопентадиен, пентены и пентаны. Частично, повидимому, просходит дегидрирование радикала с образованием циклопентадиена непосредственно. Лимитирующей является первая стадия, так как она проходит с наибольшей энергией активации. Как видно из схемы образования радикала и его изомеризации в β-положение, этот процесс аналогичен изомеризации пиперилена в пентадиен-1,4 и, следовательно, выход циклопентадиена будет определяться термодинамическим



Фиг. 4. Зависимость от температуры глубины превращения пиперилена в пентадиен-1,4 (рассчитанная кривая) и циклопентадиен (точки, полученные с катализаторами: ○ — Zn_2SiO_4; □ — $Al_2O_3 + MnO$(1 : 2); △ — $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (1 : 1); × — Pt — алюмосиликат; ● — Pt — SiO_2

равновесием пиперилен ⇄ пентадиен-1,4. На основании термодинамических данных Кильпатрика с соавторами [3] мы просчитали в такой равновесной смеси содержание пентадиена-1,4 для различных температур и нанесли полученные значения на кривую зависимости выхода пентадиена-1,4 от температуры (фиг. 4). Для тех же температур на фиг. 4 в виде точек нанесены выходы циклопентадиена, полученные с различными катализаторами.

Таким образом получается следующая схема образования продуктов превращения пиперилена:

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH{-}CH_3$ (CH связан с K)

десорбция → цис ⇄ транс изомеризация

β-изомеризация ↓

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{-}\dot{C}H_2$ (CH связан с K)

десорбция ↓ $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

циклизация ↓

•CH — CH₂, CH₂, CHK, CH₂ (циклический радикал: $\dot{C}H{-}CH_2{-}CHK{-}CH_2{-}CH_2$)

$-H_2$ → циклопентадиен (CH—CH, CH, CH, CH₂)

+ пиперилен → циклопентадиен (CH—CH, CH, CH, CH₂) + пентены и пентаны

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие ряда катализаторов в реакции дегидроциклизации пиперилена в циклопентадиен.

2. Показано, что реакция циклизации является каталитической.

3. Определены константы скорости реакции при 550 и 600° и энергия активации процесса.

4. Установлено, что выход циклопентадиена не зависит от относительных количеств цис- и транс-форм в исходном пиперилене и зависит от давления.

5. Предложен механизм реакции циклизации пиперилена.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Frank, R. D. Emmick, R. I. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 69, 2313 (1947).
2. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ind. Eng. Chem. 42, 547 (1950).
3. I. E. Kilpatrick, C. W. Beckett, E. I. Prosen, M. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 42, № 3, 225 (1949).
4. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Изд. ВХО им. Менделеева, М., 1950.
5. Ю. Ф. Рачинский, М. З. Зальманович, Сборник статей по общей химии, т. 1, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 415.
6. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб. 14, 1492 (1948).
7. В. И. Пасевич-Коляда, М. А. Прилежаев, ЖОХ 21, 517 (1951).
8. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, ЖОХ 20, 677 (1950)
9. Л. С. Дедусенко, Труды АН СССР, Азерб. филиал, № 3, 87 (1940).
10. Г. М. Панченков, ЖФХ 22, 209 (1948).
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 71—72.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

А. А. ХАРХАРОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЦВЕТНОСТЬ СОЛЯНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛГИДРАЗОН-9-АКРИДИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Из обобщения широко известных в литературе теоретических представлений и экспериментальных данных по зависимости между цветом и строением органических соединений следует сделать вывод, что цветность органических соединений прежде всего зависит как от наличия в молекуле электронодонорных и электроноакцепторных центров, так и от количества взаимодействующих друг с другом π-электронов (в частности, от длины сопряженной цепи). Этот вывод хорошо согласуется с приведенными в настоящей работе экспериментальными данными по изучению влияния характера заместителя на цветность солянокислых солей паразамещенных фенилгидразон-9-акридилового альдегида.

Ввиду того что для большинства указанных соединений длина сопряженной цепи остается почти постоянной, величина смещения их главного максимума поглощения должна закономерно изменяться с изменением электронодонорности и электроноакцепторности заместителя. Следовательно, чем сильнее выражено стремление заместителя отталкивать электроны

H—N⁺ Cl⁻ —CH=N—NH—C₆H₄—X

тем (при прочих равных условиях) сильнее должно быть батохромное действие и, наоборот, чем сильнее выражено стремление заместителя притягивать к себе электроны, тем сильнее должно быть его гипсохромное влияние.

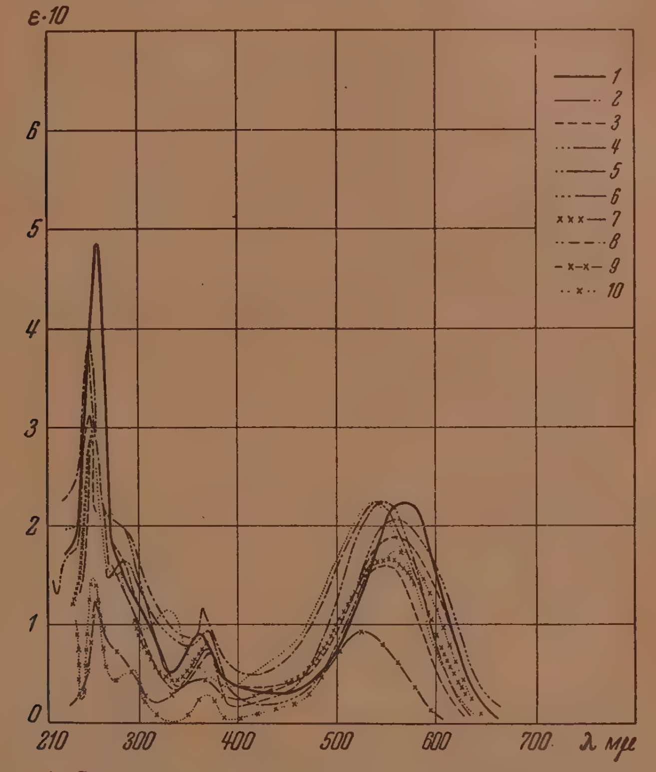
H—N⁺ Cl⁻ —CH=N—NH—C₆H₄—X

Увеличение длины сопряженной цепи, как это известно [1—5,9] всегда сопровождается смещением главного максимума поглощения в сторону длинных волн, что и будет показано ниже.

Из приведенных в таблице и на фиг. 1 данных о спектрах поглощения производных хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида видно, что нитрогруппа ($\Delta\lambda = -40$ мμ) является наиболее сильным гипсохромным заместителем. Причина этого лежит в том, что азот, а в особенности кислород, притягивает к себе электроны сильнее, чем углерод. Следовательно, индукционное смещение электронов будет направлено от бензольного ядра к азоту и кислороду, что вызовет уменьшение электронной плот-

ности углеродных атомов бензольного кольца. Смещению электронов в этом направлении содействует и наличие в нитрогруппе полуполярной связи с положительным зарядом у азота.

Наконец, кислород нитрогруппы связан с азотом двойной связью. π-Электроны этой двойной связи взаимодействуют с π-электронами бензольного кольца, а через их посредство — и со свободной парой электронов NH-группы гидразона, образуя единое электронное облако. Как следствие сложения указанных воздействий у всех атомов углерода и в особен-

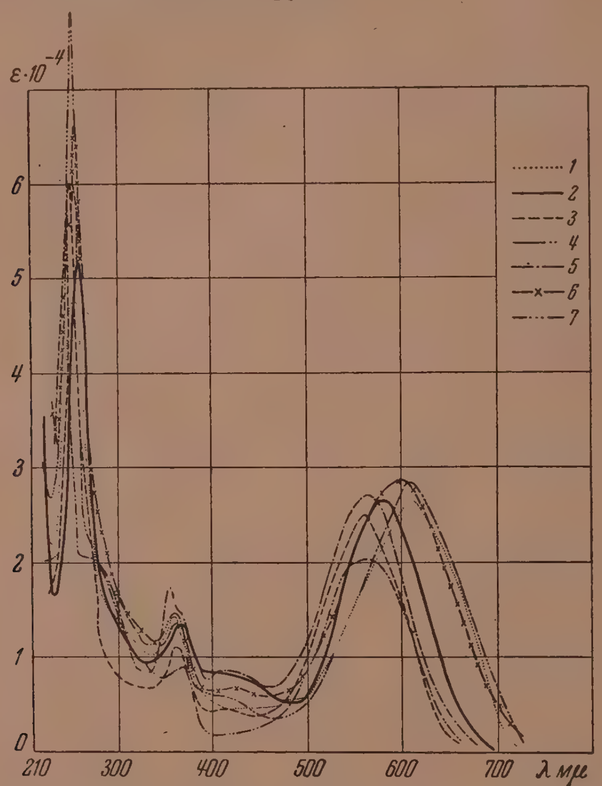


Фиг. 1. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1*— фенилгидразон-9-акридилового альдегида; *2* — *p*-сульфамидофенилгидразон-9-акридилового альдегида; *3*— *p*-ацетилфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *4*— *p*-формилфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *5* — *p*-карбоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида; *6*— *p*-иодфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *7*— *p*-хлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *8*— *p*-бромфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *9*— *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида; *10* — сульфофенилгидразон-9-акридилового альдегида

ности в орто- и пара-местах появляется положительный заряд, который, в свою очередь, будет притягивать электроны от NH-группы, т. е. противодействовать смещению электронов в направлении от бензольного ядра к азоту акридиния [6].

Вторым по силе гипсохромного действия из изученных нами заместителей является альдегидная группа ($\Delta\lambda = -23$ mμ; таблица, фиг. 2); ее сильные электроноакцепторные свойства связаны с наличием атома кислорода, соединенного двойной связью с углеродом. Кислород сильно притягивает к себе электроны как за счет индукционного механизма (по положению

в менделеевской системе), так и за счет механизма сопряжения. Водород альдегидной группы, в противоположность метилу ацетильной группы ($\Delta\lambda = -22$ mμ, фиг. 2, таблица), заметно не снижает положительного заряда углеродного атома. Замена водорода альдегидной группы на гидроксил, т. е. переход к карбоксилу ($\Delta\lambda = 16$ mμ, фиг. 2, таблица), приводит к уже значительной нейтрализации заряда углерода и к ослаблению электроноакцепторных свойств этой группы.



Фиг. 2. Спектры поглощения соляноспиртовых растворов: *1* — *p*-метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида; *2* — *p*-толилгидразон-9-акридилового альдегида; *3* — фенилгидразон-9-акридилового альдегида; *4* — *p*-иодфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *5* — *p*-роданфенилгидразон-9-акридилового альдегида; *6* — *p*-ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида; *7* — *p*-этоксифенил-9-акридилового альдегида

В ионизированном состоянии карбоксильная группа обладает более слабым электроноакцепторным действием по сравнению с неионизированной. Электроноакцепторные свойства карбонильных соединений падают в последовательности:

$$-\overset{\delta+}{C}\begin{smallmatrix}H\\ \searrow O\end{smallmatrix} \;>\; -\overset{\delta+}{C}\begin{smallmatrix}C{\equiv}H_3\\ \searrow O\end{smallmatrix} \;>\; -\overset{\delta+}{C}\begin{smallmatrix}OH\\ \searrow O\end{smallmatrix} \;>\; -\overset{\delta+}{C}\begin{smallmatrix}O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

Степень электроноакцепторности содержащего карбонилзаместителя определяется величиной положительного заряда (δ^+) на углеродном атоме карбонильной группы. Величина этого заряда зависит от свойств, связанных с карбонильной группой радикалов. Чем сильнее выражен элек-

тронодонорный характер этих радикалов, тем меньшая доля положительного заряда (δ^+) остается у углерода карбонильной группы и тем слабее будут выражены электроноакцепторные свойства содержащего карбонильную группу заместителя.

Сравнение гипсохромного влияния сульфамидной ($\Delta\lambda = 22$ мμ) и сульфогруппы ($\Delta\lambda = -5$ мμ, таблица, фиг. 1) показывает, что первая из них обладает более сильным электроноакцепторным действием.

$$-\overset{O^-}{\underset{O^-}{\overset{|+}{\underset{|+}{S}}}}-NH_2 \;>\; -\overset{O^-}{\underset{O^-}{\overset{|+}{\underset{|+}{S}}}}-O^-$$

Сопоставление цветности спиртовых растворов внутренних солей сульфокислот с цветностью солянокислых растворов показало, что оба раствора приводят к одинаковой кривой поглощения. Это свидетельствует о том, что сульфогруппа в обоих случаях присутствует в ионизированном состоянии. Как сульфо-, так и сульфамидная группы содержат гетероатомы, обладающие бо́льшим сродством к электронам, чем углерод. Кроме того, кислород этих заместителей связан с серой полуполярной связью. Это должно было бы поставить сульфогруппу и сульфамидную группу на одну ступень с наиболее сильно притягивающими электроны заместителями. Кажущимся противоречием такому выводу может служить недостаточное их гипсохромное действие. Однако более внимательное рассмотрение устраняет противоречие. Указанные группы включают в себя сильные электронодонорные заместители: $-NH_2$ и $-O$. Так как $-O^-$ обладает более сильным отталкивающим электроны действием, его нейтрализующее влияние по отношению к положительному заряду серы выражено сильнее, чем у $-NH_2$-группы. На примере сульфогруппы, а также и на других примерах мы показали, что на основании спектральных исследований можно решать вопрос в ионизированном или неионизированном состоянии находится в данных условиях тот или иной заместитель.

Сколь сильное влияние имеет эффект сопряжения не только в случае электронодонорных, но и электроноакцепторных заместителей, можно наблюдать на группе $-\overset{+}{N}H_3$ ($\Delta\lambda = 12$ мμ, таблица). Этот заместитель имеет очень сильный положительный заряд, приближающийся по величине к заряду электрона ($4{,}80 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.), тогда как заряд углерода, например, альдегидной группы, составляет небольшую часть этой величины. Вместе с тем в противоположность альдегидной группе $-\overset{+}{N}H_3$ действует только за счет сил индукции.

В то время, как в октет кислорода карбонильной группы входит пара π-электронов углеродо-кислородной связи, аммонийный азот имеет октет, образованный только δ-связями; ему несвойственна десятиэлектронная оболочка, поэтому его взаимодействие с бензольным ядром слабее, чем у карбонильной группы, что и является причиной относительно слабого гипсохромного действия $-\overset{+}{N}H_3$-группы.

Рассмотренные экспериментальные данные показывают, что наибольшее смещение главного максимума поглощения наблюдается у заместителей, проявляющих максимальное взаимодействие с π-электронами сопряженной системы. Группы же, взаимодействующие только за счет кулоновских сил, действуют слабее. У галоидопроизводных индукционные силы, направленные от бензольного кольца к заместителю, приводят к понижению электронной плотности углеродных атомов ароматического остатка; им противодействуют силы сопряжения за счет взаимодействия свободной пары электронов галоида с π-электронами бензольного кольца.

На примере гипсохромного действия хлора ($\Delta\lambda = -8$ мμ, таблица, фиг. 1) и брома ($\Delta\lambda = -2$ мμ, таблица, фиг. 1) особенно наглядно мож-

но проследить, что смещение электронов происходит в сторону атома элемента, относящегося к высшей группе периодической системы, и что в пределах одной и той же группы периодической системы более сильным электроноакцепторным характером обладает атом с меньшим объемом.

Большая разность зарядов атомов ядра углерода и хлора приводит к тому, что гипсохромное действие индукционного влияния хлора превышает батохромное влияние сопряжения. Однако у находящегося в пара-положении атома иода (Δλ=+2 мμ, таблица, фиг. 1) наблюдается обратное явление. Здесь батохромное действие сопряжения подавляет гипсохромное индукционное влияние. Накопление количественных изменений приводит к изменениям качественным. Как правило, заместители, содержащие у атома, непосредственно связанного с ароматическим ядром, свободную пару электронов, обладают батохромным действием. Некоторые подобного рода заместители (амино- и оксигруппа, а также их производные), как уже отмечалось выше, получили название ауксохромов. На примере галоидов мы видели, что это положение остается в силе лишь в том случае, если силы сопряжения больше, чем силы индукции.

Группа —S—C≡N (Δλ=—3 мμ, таблица, фиг. 2) представляет собой как бы сочетание двух заместителей; ее можно рассматривать как тиофенольную группу, в которой водород заменен на нитрильный остаток. Тиофенольная группа имеет неподеленную пару электронов и относится к числу ауксохромных групп; она обладает не менее сильным батохромным действием, чем оксигруппа; в противоположность ей нитрильная группа относится к числу наиболее сильных электроноакцепторных заместителей. Например, по величине своего дипольного момента нитрильная группа находится между нитро- и альдегидной группой. Поведение —S—C≡N-группы очень напоминает поведение галоидов. Нитрильная группа почти полностью нейтрализует электронодонорный характер атома серы, вследствие чего —S—C≡N-группа становится заместителем с очень слабо выраженным батохромным действием.

Разобранные примеры показывают, что молекулы в целом и отдельные заместители следует рассматривать как диалектическое единство противоположностей, как единство сил притяжения и отталкивания.

У групп —CH=N—NH—C₆H₅ (Δλ = +8 мμ, таблица) и —N=N—C₆H₅ (Δλ= =+17 мμ, таблица), подобно группе —S—CN и атому иода, а также большинству других углубляющих цвет заместителей, силы сопряжения превалируют над индукционным действием. В данном случае мы имеем заместители, содержащие двойную связь, которая удлиняет число звеньев сопряженной цепи и поэтому действует батохромно [2]. Это батохромное влияние легко перекрывает гипсохромное действие, связанное со смещением электронов от бензольного ядра в сторону атомов азота азогруппы (за счет положения азота в периодической системе элементов).

Дальнейшее углубление цветности при переходе от фенилазо (Δλ = = +17 мμ, таблица) [6]:

—N=N—C₆H₅

к *p*-метоксифенилазогруппе (Δλ = + 28, таблица)

—N=N—C₆H₄—OCH₃

сопровождается сдвигом главного максимума полосы поглощения в сторону длинноволновой части спектра вследствие включения в сопряженную цепь заместителя ($—OCH_3$-группы).

Метильная группа ($\Delta\lambda = +18$ мμ, фиг. 3, таблица)

$$\searrow \overset{\delta+}{C} — C \equiv \overset{\delta-}{H_3}$$

проявляет батохромное действие в силу резко выраженного сопряжения δ, π-электронов [7,8]; она относится к электронодонорным заместителям и содействует азоту акридиния вызывать, при участии свободной пары электронов — NH — -группы, изменение электронных плотностей всех входящих в систему атомов.

Бензоиламиногруппа ($\Delta\lambda = 34$ мμ):

$$—\ddot{N}H—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$$

и ацетиламиногруппа ($\Delta\lambda = 36$ мμ, фиг. 1 и таблица),

$$—\ddot{N}H—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

как и группа родана:

$$—\ddot{S}—C\equiv N$$

представляют собой сочетание двух заместителей: аминогруппы и бензоильной или ацетильной группы. Аминогруппа содержит неподеленную пару электронов и является одной из самых сильных электронодонорных групп; ее электронодонорные свойства выражены сильнее, чем у меркаптогруппы. Напротив, бензоильная и ацетильная группы относятся к числу заместителей с явно выраженными электроноакцепторными свойствами. Однако они обладают более слабым стремлением притягивать электроны по сравнению с нитрильной группой. Поэтому электронодонорные свойства бензоил- и ацетиламиногруппы выражены значительно сильнее, чем у группы родана. С этим связана и большая величина смещения максимума поглощения ($\Delta\lambda$) хлоргидрата *p*-бензоил- и *p*-ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида по сравнению с *p*-роданфенилгидразоном того же альдегида.

Тем не менее кислотные остатки настолько снижают электронодонорные свойства аминогруппы, что ее батохромное действие становится более слабым по сравнению с гидроксильной группой ($\Delta\lambda = 48$ мμ). С аналогичным явлением мы встречаемся в случае хлоргидрата дигидразона из 4′,4″-дигидразинодифениламина и 9-акридилового альдегида ($\Delta\lambda = -2$ мμ, таблица, фиг. 3):

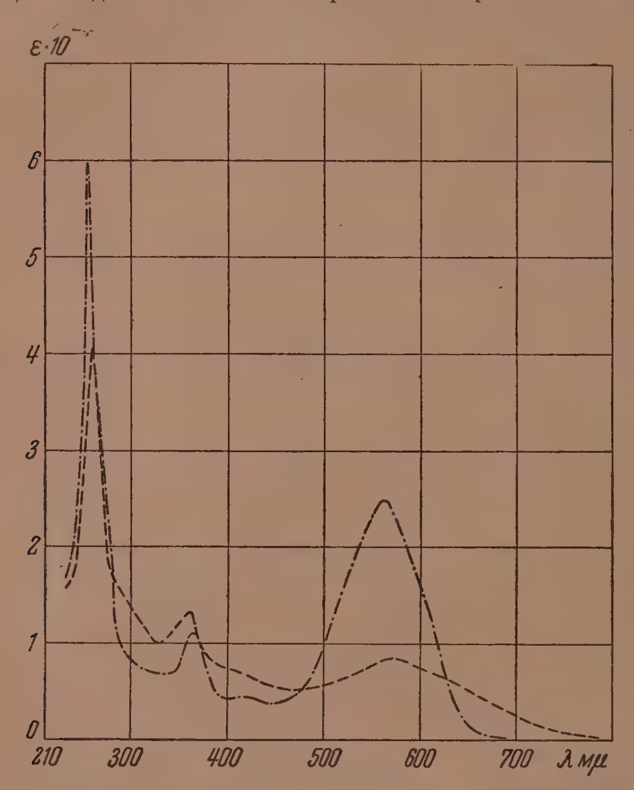
$$H—N(Cl^-)\langle\text{акридин}\rangle—CH=N—NH—\langle C_6H_4\rangle—NH—\langle C_6H_4\rangle—NH—N=CH—\langle\text{акридин}\rangle\overset{+}{N}—H \ Cl^-$$

Это соединение можно рассматривать как соль катиона фенилгидразон-9-акридилового альдегида, содержащую аминогруппу, водород которой замещен на остаток катиона фенилгидразон-9-акридилового альдегида.

Указанный заместитель:

$$-NH-\langle\quad\rangle-NH-N=CH-\langle\quad\rangle\overset{+}{N}-H$$

обладает сильными электроноакцепторными свойствами и оттягивает свободную пару электронов настолько сильно, что в данном случае замещенная аминогруппа, как и хлор, несмотря на наличие свободной пары электронов, попадает в число электроноакцепторных заместителей.



Фиг. 3. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: —·—дигидразон-4,4′-дигидразина-дифениламина и 9-акридилового альдегида: — — — фенилгидразон-9-акридилового альдегида

У групп: —OH($\Delta\lambda = +48$ мμ, таблица), —OCH_3 ($\Delta\lambda = +48$ мμ, фиг. 2, таблица) и — OC_2H_5 ($\Delta\lambda = +48$ мμ, фиг. 2, таблица) отрицательное влияние сил индукции с избытком перекрывается действием сил сопряжения, причем соотношение этих сил и определяет их место в ряду батохромно действующих заместителей.

Одинаковая величина смещения главного максимума поглощения хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида от введения гидроксильной, метокси- и этоксигрупп свидетельствует о том, что гидроксильная группа в условиях промера находится в неионизированном состоянии. Различие в действии алкильного остатка и водорода является настолько незначительным, что обнаружить его нам не удалось.

Все сказанное о предыдущих заместителях целиком распространяется

Таблица

Смещение главных максимумов поглощения солянокислых солей производных фенилгидразон-9-акридилового альдегида

$$H-\overset{+}{N}(Cl^-)<C_{13}H_8>-CH=N-NH-R,$$

содержащих заместитель в параположении к NH-группе

№ по пор.	Наименование вещества	R	Длинноволновый максимум поглощения в mμ	Смещение максимума поглощения (Δλ) в mμ
1	Хлоргидрат *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NO_2$	522	—40
2	Хлоргидрат *p*-формилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-C(=O)H$	539	—23
3	Хлоргидрат *p*-ацетилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-CO-CH_3$	540	—22
4	Хлоргидрат *p*-сульфамидофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-SO_2NH_2$	540	—22
5	Внутренняя соль *p*-карбоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-COOH$	546	—12
6	Хлоргидрат *p*-аминофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NH_2HCl$	550	—12
7	Хлоргидрат *p*-хлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-Cl$	554	—8
8	Внутренняя соль *p*-сульфофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-SO_3H$	557	—5
9	Хлоргидрат *p*-бромфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-Br$	560	—2
10	Хлоргидрат дигидразон-4′, 4″-дигидразиндифениламина и 9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NH-C_6H_4-$	560	—2
11	Хлоргидрат фенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_5$	562	0
12	Хлоргидрат *p*-роданфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-SCN$	565	3
13	Хлоргидрат *p*-иодфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-J$	566	4

Таблица (продолжение)

№ по пор.	Наименование вещества	R	Длинноволновый максимум поглощения в mμ	Смещение максимума поглощения (Δλ) в mμ
14	Хлоргидрат гидразона из *p*-формилгидразон-9-акридилового альдегида и фенилгидразона	$-C_6H_4-CH{=}N-NH-C_6H_4-$	570	8
15	Хлоргидрат *p*-бензолазофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-N{=}N-C_6H_5$	579	17
16	Хлоргидрат *p*-толилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-CH_3$	580	18
17	Хлоргидрат-4′-(*p*-анизолазо)фенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-OCH_3$	590	28
18	Хлоргидрат *p*-бензоиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NHCOC_6H_5$	596	34
19	Хлоргидрат *p*-ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NHCOCH_3$	598	36
20	Хлоргидрат *p*-оксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-OH$	610	48
21	Хлоргидрат *p*-метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-OCH_3$	610	48
22	Хлоргидрат *p*-этоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-OC_2H_5$	610	48
23	Хлоргидрат *p*-фениламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NH-C_6H_5$	655	93
24	Хлоргидрат *p*-4′-метоксифениламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C_6H_4-NH-C_6H_4-OCH_3$	715	153

на фениламино- ($\Delta\lambda = 93$ mμ, таблица) $-NHC_6H_5$ и *p*-метоксифениламиногруппу ($\Delta\lambda = 153$ mμ, таблица).

$$-\ddot{N}H-C_6H_4-\ddot{O}CH_3$$

Исключительно сильное батохромное действие этих заместителей связано с тем, что их вступление в молекулу красителя сопровождается большим удлинением сопряженной цепи и резко выраженными электронодонорными свойствами.

Таким образом, по силе действия все исследованные нами заместители можно расположить в следующей последовательности (таблица):

$$NO_2 < -C{\overset{O}{\diagup}\atop{\diagdown\atop H}} < -C{\overset{O}{\diagup}\atop{\diagdown\atop CH_3}} < -SO_2NH_2 < C{\overset{O}{\diagup}\atop{\diagdown\atop OH}} < -\overset{+}{N}H_3 <$$

$$< -Cl < -SO_3H < -Br < -NH- < -H < -SCH < -J < -CH=N-NH-C_6H_5 <$$

$$< -N=N-C_6H_5 < -CH_3 < -N=N-C_6H_4-OCH_3 < -NHCO-C_6H_5 <$$

$$< -NHCOCH_3 < -OH < -OCH_3 < -OC_2H_5 < -NH-C_6H_5 < -NH-C_6H_4-OCH_3$$

Эта, выведенная из экспериментальных данных последовательность находится в согласии с развиваемыми советскими химиками представлениями о строении и свойствах органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные исследования проводились на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-1 в интервале от 210 до 800 мμ. В качестве растворителя применялась 0,2 N спиртовая соляная кислота. Влияние растворителя исключено. Для спектральных промеров брались одинаковые концентрации красителей. Все вещества приготовлялись в условиях, ранее принятых нами для получения фенилгидразон-9-акридилового альдегида; их чистота проверялась сжиганием на азот. Результаты спектральных исследований представлены на фиг. 1—3 и таблице. Более подробные сведения о приведенных в настоящей работе соединениях будут даны в одном из последующих сообщений.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что заместители в фенильном ядре хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида оказывают весьма сильное влияние на его цвет.

2. Изучение спектров поглощения этих соединений позволило убедиться в том, что цветность органических веществ прежде всего зависит как от наличия в молекуле электронодонорных и электроноакцепторных центров, так и от количества взаимодействующих π-электронов (в частности, от длины сопряженной цепи). Чем резче выражена противоположность характера связанных сопряженной цепью атомов или групп атомов, тем сильнее их батохромное влияние. Напротив, чем сильнее выражены электроноакцепторные свойства находящегося в фенильном остатке хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида заместителя, тем сильнее его гипсохромное влияние. Увеличение длины сопряженной цепи всегда действует батохромно.

3. Изучены спектры паразамещенных хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида в интервале длин волн от 210 до 800 мμ и определено батохромное и гипсохромное влияние 22 заместителей.

Ленинградский текстильный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
30.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Теренин, В. Н. Кондратьев, И. Л. Кнунянц, М. И. Кабачник, Н. Д. Соколов, О. А. Реутов, Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, 1954, стр. 32.
2. А. Е. Порай-Кошиц, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1949.
3. В. А. Измаильский, Труды IV совещания по анилинокрасочной химии и технике, Изд. АН СССР, 1940, стр. 41.
4. В. А. Измаильский, Труды VIII совещания по анилинокрасочной химии и технике, Изд. АН СССР, 1950, стр. 88.
5. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947.
6. А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1, 117.
7. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ 132, 5, 1950.
8. А. А. Хархаров, ЖОХ 23, 1175 (1953).
9. А. И. Киприанов, Укр. хим. ж. 4, 340, (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

И. В. ОБРЕИМОВ и Т. Н. ШКУРИНА

ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО КРИВЫМ ДИСПЕРСИИ

Кривые дисперсии, снятые в широком интервале длин волн, могут являться критерием для идентификации органических веществ. Число работ по измерению кривых дисперсии в ультрафиолетовой области спектра невелико. Впервые систематические измерения в широком интервале длин волн проводились Анри [1] и Вельми [2] методом компенсирующей призмы. К сожалению, указанные авторы не приводят первичных данных. Отдельные органические вещества исследовались Оллсоппом [3] и Лоури [4] интерферометрическим методом. Представляют интерес работы Фриберга [5] по дисперсии газообразных углеводородов: метана, этана, пропана, бутана, этилена, выполненные также при помощи интерферометра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения показателя преломления исследуемых углеводородов в широком интервале длин волн (6500—2500 Å) производились методом френелевой диффракции [6, 7]. Через плоскопараллельную пластинку, помещенную в жидкость, проходит параллельный пучок белого света. Часть пучка проходит через пластинку, а часть — через жидкость. Вдоль края геометрической тени от пластинки наблюдается интерференция обоих пучков. Тень от края пластинки падает на щель спектрографа, и в фокусной плоскости спектрографа наблюдается картина, показанная на фиг. 1.

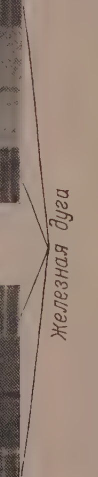
Центру каждого темного пятна соответствует такая длина волн, для которой N равно нечетному числу полуволн; светлому промежутку между пятнами соответствует такая длина волн, для которой N есть целое число. Точками отмечены целочисленные значения N от N — 117 до N — 120, при этом показатель преломления (n) диаллила растет медленнее, чем n кварца. При дальнейшем увеличении частоты n диаллила растет быстрее, чем n кварца, и числа начинают убывать. В соответствии с этим изменяется и наклон диффракционных пятен.

По измерению числа диффракционных пятен можно судить об изменении показателя преломления жидкостей. Показатель преломления вычисляется по формуле:

$$n_{ж} = n_{кв} + \frac{N\lambda}{d}, \qquad (1)$$

где $n_{ж}$ — показатель преломления жидкости; $n_{кв}$ — показатель преломления кварца; N — номер диффракционного пятна; λ — длина волны; d — толщина эталонной кварцевой пластинки.

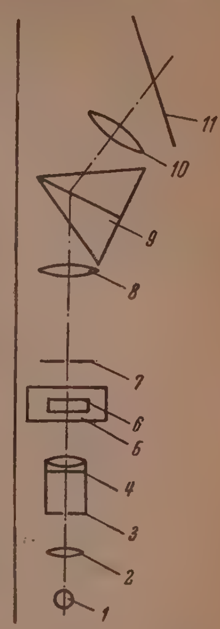
Для исследования был применен спектрограф ИСП-22. Источником ультрафиолетового света служила криптоновая лампа сверхвысокого давления. Схема установки показана на фиг. 2. Устройство кюветы показано на фиг. 3. Кварцевая эталонная пластинка при помощи ничтожного количества синдетикона прикреплена с внутренней стороны к квар-

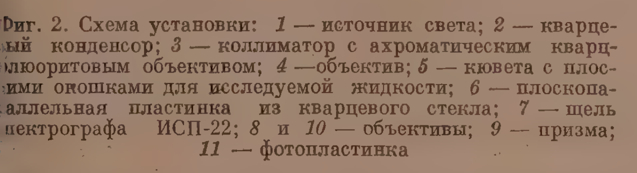


Фиг. 1. Диффракционная картина диаллил — кварц

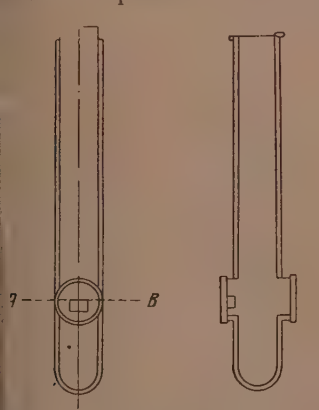
цевому окну кюветы. Толщина пластинки d-1,0635 мм *. Толщина слоя жидкости между окошками кюветы $\sim$9 мм. Кювета устанавливается перед щелью спектрографа на специальном держателе. Держатель кюветы имеет поворотное устройство, при помощи которого можно устанавливать пластинку строго перпендикулярно к пучку, вышедшему из коллиматора. Установка на перпендикулярность проводилась методом автоколлимации.

Если диффрагирующую грань кубика расположить параллельно горизонтальной щели, освещенной источником света, и накрест с вертикальной щелью спектрографа, то диффракционная картина как показано на фиг. 1) будет иметь вид вытянутых овальных пятен. На фиг. 1 сверху и снизу даны спектры железной дуги. В центре видна растянутая в спектр диффракционная картина от боковой грани кварцевого кубика, погруженного в жидкость — диаллил.




Фиг. 2. Схема установки: *1* — источник света; *2* — кварцевый конденсор; *3* — коллиматор с ахроматическим кварцфлюоритовым объективом; *4* —объектив; *5* — кювета с плоскими окошками для исследуемой жидкости; *6* — плоскопараллельная пластинка из кварцевого стекла; *7* — щель спектрографа ИСП-22; *8* и *10* — объективы; *9* — призма; *11* — фотопластинка

Номер диффракционного пятна соответствующей $\lambda = 5893$ Å определялся прямым вычислением из значения показателя преломления, полученного при помощи рефрактометра Аббе; при этом n дается с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$, а вся кривая дисперсии будет даваться с точностью не выше, чем $1-2 \cdot 10^{-4}$.



Фиг. 3. Рефрактометрическая ...овета. Грань *AB* эталонной пластинки отшлифована и отполирована строго перпендикулярно параллельным ее сторонам и на ребрах не имеет никаких фасок

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны предельные углеводороды с прямой и разветвленной углеродной цепью, непредельные углеводороды с сопряженной двойной связью, а также нафтены. Ниже приводятся характеристики углеводородов:

1) н. Гексан: т. кип. 68,7—68,8° (760 мм); d_4^{20} 0,6594; n_D^{20} 1,3751. 2) н. Гептан: т. кип. 98,3—98,4° (760 мм); d_4^{20} 0,6834; n_D^{20} 1,3878. 3) н. Октан; d_4^{20} 0,7026; n_D^{20} 1,3974. 4) 2,2,4-Триметилпентан: т. кип. 99,6—99,7° (760 мм); d_4^{20} 0,6908; n_D^{20} 1,3925. 5) 1-Гексен; d_4^{20} 0,6734; n_D^{20} 1,3925. 6) 1-Гептен: т. кип. 92,8—92,9° (745 мм); d_4^{20} 0,6971; n_D^{20} 1,4001. 7) 1-Октен: d_4^{20} 0,7160; n_D^{20} 1,4130. 8) 2,2,4-Триметилпентен (смесь 1 и 2 изомера): т. кип. 102,4—102,8° (752 см); n_D^{20} 1,4130. 9) Циклопентан:

* Кривая дисперсии для эталонной пластинки была получена в совместной работе Киевского института физики АН УССР и ИОХ АН СССР и будет опубликована в ближайшее время.

т. кип. 49,5—49,8° (755,7 мм); d_4^{20} 0,7556; n_D^{20} 1,4063. 10) Метилциклопетан: т. кип. 71,0° (737,8 мм); d_4^{20} 0,7485; n_D^{20} 1,4110. 11) Диаллил: т. ки 59—60°; d_4^{20} 0,6945; n_D^{20} 1,4040. 12) Изопрен: d_4^{20} 0,6806; n_D^{20} 1,42 13) Смесь дипентена и дипрена: т. кип. 173,8—174,8°; d_4^{20} 0,8436; 1,4735. 14) Аллооцимен: т. кип. 79° (11 мм); n_D^{15} 1,5450.

Углеводороды: н. гексан, н. гептан, н. октан, 2,2,4-триметилпент 1-гексен, 1-гептен, диаллил были получены нами из лаборатории кататического синтеза Института органической химии им. Н. Д. Зелинск Академии наук СССР; 2,2,4-триметилпентен — в лаборатории пирог ных процессов того же Института; изопрен, смесь дипентена и дипрена в Лаборатории непредельных соединений того же Института; 1-окт 2,2,4-триметилпентен, циклопентан и метилциклопентан — в Лаборатор органического катализа того же института; аллооцимен — от Б. А. Ар зова. Всем лицам, предоставившим вышеназванные вещества, авто выносят самую сердечную благодарность.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Температура. Показатели преломления жидкостей сильно завис от температуры; при изменении температуры приблизительно на 1° казатель преломления многих органических жидкостей уменьшает на —5·10⁻⁴. Нами была измерена для ряда жидкостей кривая дисперс при двух температурах, отстоящих друг от друга на 2—3°. Оказалось, кривые дисперсии, полученные при разных температурах, могут бы приведены и совмещены, если к одной из кривых дисперсии прибави

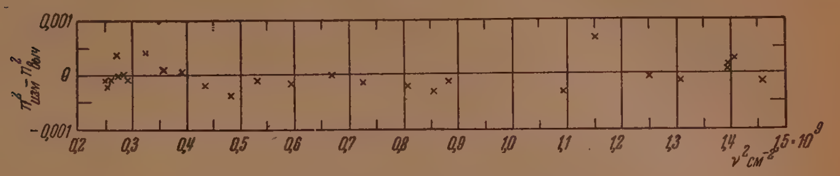
Таблица

Константы формулы дисперсии [2] для различных углеводородов жирного ряда в интервале длин волн от 6500 до 2500 Å

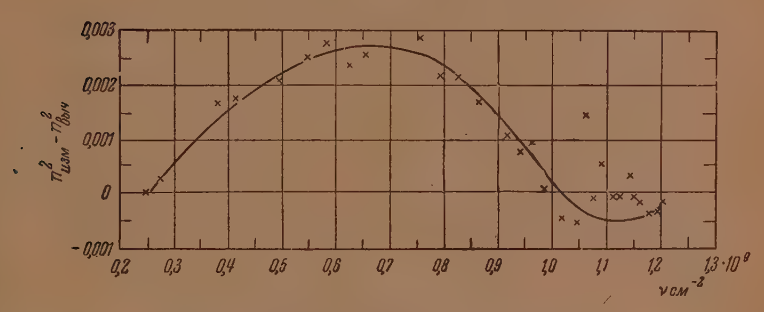
Вещества	A	$B\cdot10^{-9}$	$\nu_0^2\cdot10^{-9}$	λ_0 см$\cdot10^5$	Сила вибратора f	Поправ
1	2	3	4	5	6	7
Метан*	—	—	9,638	1,04	1,24	—
Этан*	—	—	9,355	1,07	1,97	—
Пропан*	—	—	8,362	1,10	2,56	—
н. Гексан	1,2526	4,4702	7,2904	1,17	11	0
н. Гептан	1,1953	5,4594	7,7673	1,14	15	0
н. Октан	1,2683	4,7170	7,1614	1,18	13	0
2,2, 4-Триметилпентан	1,3228	3,8192	6,5211	1,24	12	0
Циклопентан	1,2901	4,3816	6,6782	1,22	7,6	0
Метилциклопентан	1,3281	3,7382	5,9407	1,30	7,8	0
Этилен*	—	—	6,906	1,45	0,74	—
Пропилен*	—	—	6,716	1,49	0,90	—
1-Гексен	1,4019	2,3555	4,7815	1,45	5,5	0
1-Гептен	1,3831	2,7756	5,1135	1,40	7,3	0
1-Октен	1,4211	2,6875	4,9732	1,42	7,9	0
2,2, 4-Триметилпентен	1,4613	2,2327	4,5072	1,49	6,8	0
Диаллил	1,4147	2,0810	4,0429	1,57	4,7	0
Дипентен и дипрен (смесь изомеров)	1,5250	2,4491	4,0844	1,57	6,5	0
Изопрен	1,6057	2,8019	2,2406	2,11	1,5	П
Аллооцимен	1,8650	0,5599	1,3813	2,67	1,8	П

* Данные для газообразных углеводородов — метана, этана, пропана, этиле пропилена — взяты из статьи Фриберга [5].

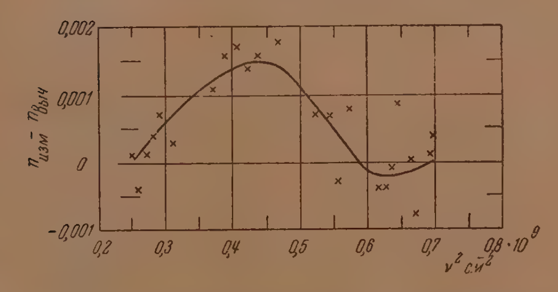
дну и ту же величину для всех длин волн, т. е. обе кривые дисперсии ожно привести к совпадению параллельным перемещением. Иначе горя, dn/dt не зависит от λ (в пределах λ 6500—2500 Å). Этот результат одтверждается известными измеренными показателями преломления варцевого стекла в функции от температуры [8]. Все числа для n в дальейшем приведены к температуре 20°.



Фиг. 4. Кривая поправок для 1-октена



Фиг. 5. Кривая поправок для изопрена



Фиг. 6. Кривая поправок для аллооцимена

2. **Интерполирование значений показателя преломления.** Через все кспериментальные цифры для n были проведены интерполяционные ривые с тремя константами

$$n^2 = A + \frac{B}{\nu_0^2 - \nu^2} \qquad (2)$$

ипа формул Зеллмейера, где ν — волновое число; A, B, ν_0 — постоянные. Данные для дисперсии изученных жидкостей приведены в табл. 1 *.

* В работе [7] мы интерполировали значение молекулярной рефракции MR ри помощи формулы Зеллмейера, чтобы иметь возможность сличить наши измерения измерениями Вельми. Значения f, приведенные там, конечно не могут сходиться с ычисленными в настоящей работе и были сделаны только для того, чтобы показать, то они велики.

3. Нахождение промежуточных значений n при помощи формулы [2]. В результате измерений n мы получаем громадное количество экспериментальных точек, запись которых заняла бы много места. Ввиду того, что не существует общепринятых правил для записи результатов измерения кривых дисперсии, мы предлагаем пользоваться двумя приемами: 1) давать формулы типа (2) и кривые поправок. На фиг. 4, 5, 6 даны кривые поправок для 1-октена, изопрена и аллооцимена. Как видно из фиг. 4, формула (2) хорошо передает ход кривой дисперсии для 1-октена в интервале длин волн от 6500 до 2500 Å и ею можно пользоваться непосредственно для вычисления значений n для промежуточных длин волн. Вещества, для которых можно пользоваться непосредственно формулой (2) для получения промежуточных значений n, отмечены в столбце 7 табл. 1 значком 0.

Таблица 2

Значения показателя преломления н. гексана при 20°

λ в Å	$\nu = 1/\lambda^2$	n^2	n
6500	2,3669	1,8863	1,3734
6400	2,4414	1,8870	1,3737
6300	2,5195	1,8877	1,3739
6200	2,6015	1,8885	1,3742
6100	2,6874	1,8892	1,3745
6000	2,7778	1,8900	1,3748
5900	2,873	1,8909	1,3751
5800	2,973	1,8918	1,3754
5700	3,078	1,8928	1,3758
5600	3,189	1,8938	$1,3761_5$
5500	3,306	1,8949	$1,3765_5$
5400	3,429	1,8960	$1,3769_5$
5300	3,560	1,8972	1,3774
5200	3,698	1,8985	1,3778
5100	3,845	1,8999	1,3784
5000	4,000	1,9014	$1,3789_5$

В табл. 2 даны значения показателя преломления н. гексана, вычисленные по формуле (2) и данным табл. 1.

В случае изопрена и аллооцимена для получения промежуточных значений n следует пользоваться формулой (2), прибавив к полученным значениям n поправку, взятую из кривых фиг. 5, 6. Вещества, для которых надо давать кривую поправок при вычислении n по формуле (2), отмечены в табл. 1 значком П. Таким образом, при помощи табл. 1 и кривых поправок читатель может составить таблицу показателей преломления в нужном ему интервале длин волн.

Таблица 3

Показатель преломления н. гексана, вычисленный для стандартных длин волн по данным табл. 1

Спектр. линия	n	Спектр. линия	n
C	$1,3733_5$	3650,15 Å	$1,3914_5$
D	$1,3751_5$	3131,83 Å	$1,4019_5$
F	1,3797	2967,28 Å	$1,4254_5$
G'	$1,3834_5$	2536,52 Å	$1,4254_5$
4046,56 Å	$1,3863_8$	2482,82 Å	1,4297

Из фиг. 4, 5, 6 видно, что n^2, вычисленный по формуле (2) с учетом поправок, получается с точностью до $\pm 5 \cdot 10^{-4}$. Другой способ — давать значения показателя преломления для стандартных длин волн. В видимой области спектра такими принятыми стандартными длинами волн являются фраунгоферовы линии C, D, F, G'. Мы предлагаем присоединить к ним ртутные длины волн: 4046,56; 3650,15; 3478,10; 3131,83; 2967,27; 2536,519 и 2482,8 Å, которые часто присутствуют в источнике света. В табл. 3 показан такой способ записи кривой дисперсии.

4. Экстраполяция полученных результатов. Интерполяционная формула (2) есть дисперсионная формула Зеллмейера, которая была выведена в предположении, что диспергирующая среда есть газ с одной полосой поглощения, частота которой есть ν_0, причем дисперсия измеряется в области спектра значительно удаленной от ν_0 там, где поглощения мало. Величина всех остальных полос поглощения, которые считаются еще более удаленными, чем полоса ν_0, выражается членом A. Коэффициент B в формуле Зеллмейера связан с эффективной силой вибратора полосы ν_0 формулой:

$$B = f\frac{Ne^2}{\pi mc^2}, \quad (3)$$

где f — эффективная сила вибратора; m — масса электрона; c — скорость света; e — заряд электрона, N — число молекул в 1 см² $= \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{M} d$ (M — молекулярный вес)

$$f = \frac{B \cdot M}{d} \cdot 1.85 \cdot 10^{-11}, \quad (4)$$

где d — плотность вещества. Вычисленные таким образом значения f приведены в столбце 6 табл. 1.

5. Связь между константами формулы дисперсии и химическим составом. Из сопоставления данных табл. 1 имеем значение λ_0 (в см$\cdot 10^5$):

1) для предельных углеводородов жирного ряда: метана 1,04, этана 1,07, пропана 1,10, н. гексана 1,17, н. гептана 1,14, н. октана 1,18, 2,2,4-триметилпентана 1,24;

2) для углеводородов с одной двойной связью: этилена 1,45, пропилена 1,49, 1-гексена 1,45, 1-гептена 1,40, 1-октена 1,42, 2,2,4-триметилпентена 1,49;

3) для углеводородов с двумя изолированными двойными связями: диаллила 1,57, смеси дипентена и дипрена 1,57;

4) для углеводородов с двумя сопряженными двойными связями: изопрена — 2,11;

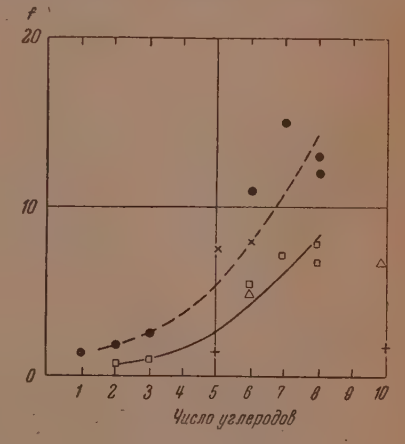
5) для углеводородов с тремя сопряженными двойными связями: аллооцимена — 2,69.

Из приведенных данных ясно видна связь между константой λ_0 и химическим составом углеводородов.

Из той же табл. 1 имеем значения f:

1) для предельных углеводородов жирного ряда: метана 1,27; этана 1,94; пропана 2,56; н. гексана 11; н. гептана 15; н. октана 13; 2,2,4-триметилпентана 12;

2) для цикланов: циклопентана 7,6; метилциклопентана 7,8;



Фиг. 7. Зависимость силы вибраторов от строения углеводородов: • — предельные углеводороды жирного ряда (табл. 1); × — нафтены (цикланы); ○ — углеводороды жирного ряда с одной двойной связью; △ — диалил и смесь дипентена и дипрена; □ — изопрен и аллооцимен. Пунктирная кривая объединяет все данные для насыщенных углеводородов; сплошная кривая — для непредельных углеводородов с одной двойной связью. Углеводороды с числом углеродов 1,2,3 взяты из работы Фриберга [5]

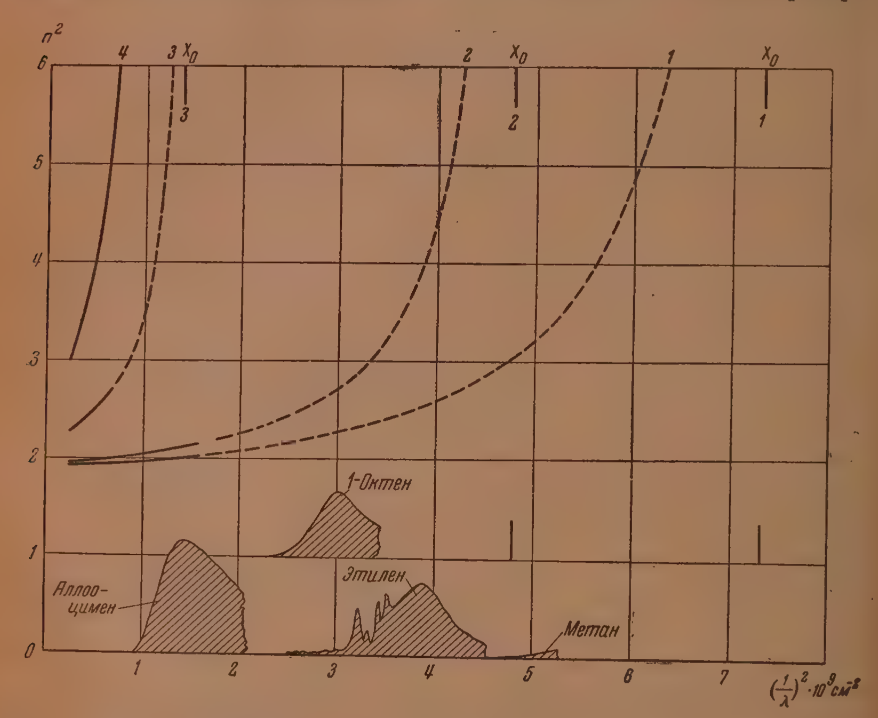
3) для углеводородов с одной двойной связью: этилена 0,74; пропилена 0,90; 1-гексена 5,5; 1-гептена 7,3; 1-октена 7,9; 2,2,4-триметилпентена 6,8;

4) для углеводородов с двумя изолированными двойными связями: диаллила 4,7 и смеси дипентана и дипрена 6,5;

5) для углеводородов с двумя сопряженными двойными связями: изопрена 1,5;

6) для углеводородов с тремя сопряженными двойными связями: аллооцимена 1,8.

На фиг. 7 сопоставлены все полученные нами значения и приведены значения f для метана, этана, пропана, бутана, этилена, вычисленные нами по формуле (2) из экспериментальных значений μ, полученных Фрибергом [5]. Как видно, величины, рассчитанные из данных Фриберга,



Фиг. 8. Кривые дисперсии: *1* — н. гексана; *2* — гексена; *3* — аллооцимена; *4* — кристалла антрацена [11]. X_0 с цифрами *1, 2, 3, 4* обозначены величины ν_0^2 из кривой дисперсии для тех же веществ. Сплошной линией даны измеренные участки кривой дисперсии. Пунктирной кривой даны экстраполированные части кривой дисперсии. Внизу кривые поглощения метана из работы [9], этилена и октена-1 — из работы [10] и аллооцимена — из работы [12]

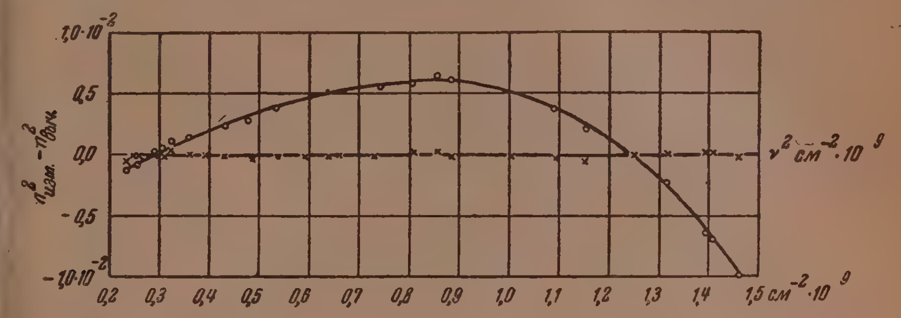
очень хорошо согласуются между собой; наши данные значительно хуже, что, очевидно, связано с тем, что Фриберг работал в более коротковолновой области спектра. Но во всех случаях эффективные силы вибраторов для всех углеводородов колоссально велики, особенно если учесть, что силы вибраторов для обеих D-линий натрия равны единице.

Как отмечалось выше, Фриберг не смог найти связи между химическим составом и полученными им константами, которые вычислял по формуле с четырьмя константами. Мы пересчитали результаты Фриберга по формуле (2). Результаты расчета приведены в табл. 1. Как видно, они попадают в тот же ряд значений λ_0 и f, что и измеренные значения для исследованных нами углеводородов. Само собой разумеется, что значения A и B, зависящие от плотности, не могут совпадать для газов и для жидкостей, и потому нами не приводятся.

На фиг. 8 даны кривые дисперсии, экстраполированные по формуле (2) для н. гексана, 1-октена, аллооцимена и антрацена (II). Из фиг. 8 видно,

насколько далеко идет наша экстраполяция и насколько, по существу, хороши полученные совпадения.

6. **Сопоставление кривых дисперсии со спектром поглощения.** Недавно были измерены спектры поглощения некоторых углеводородов в шумановской области [9 и 10]. Обнаружены полосы поглощения для метана, этилена, 1-октена при более длинных волнах, чем предложенные нами в табл. 1. Так в работе [10] дана кривая поглощения 1-октена, для которой $\lambda_{max} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ см; мы взяли $\nu^2_0 = 3{,}25 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ (вместо



Фиг. 9. Сравнение с экспериментом результатов для октена-1, полученных из формулы (2) с константами из табл. 1 (кривая) и из той же формулы (2), если в нее вставить значение λ_0 из работ [10] ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$ см)

$4{,}97 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ в табл. 1) и вычислили интерполяционную формулу типа (3) с двумя константами; получили

$$n^2 = 1{,}6858 + \frac{9{,}141 \cdot 10^8}{3{,}25 \cdot 10^9 - \nu^2} \qquad (2^1)$$

разность между значениями n^2, измеренными и вычисленными по формуле (2^1), приведены на фиг. 9. Из фиг. 9 видно, насколько эти отступления велики. Отсюда следует, что наши кривые дисперсии обусловлены более интенсивными полосами поглощения, которые находятся в более далекой ультрафиолетовой области, чем экспериментально найденные в работах [9 и 10].

Следует продолжать исследование кривой дисперсии в более далекой ультрафиолетовой части спектра. По мере приближения к полосам поглощения влияние последних будет сказываться на кривой дисперсии все сильнее. Учитывая слагаемое кривой дисперсии, зависимое от полос поглощения, открытых в работах [9, 10], можно было бы с большей точностью фиксировать положения более удаленных ультрафиолетовых полос и, по мере их открытия в спектре поглощения, продвигаться в далекую ультрафиолетовую область спектра и, экстраполируя кривую дисперсии, находить все новые полосы поглощения.

ВЫВОДЫ

1. Получены кривые дисперсии для н. гексана, н. гептана, 1-октана, 2,2,4-триметилпентана, циклопентана, метилциклопентана, диаллила, смеси изомеров дипентена и дипрена; изопрена и аллооцимена в интервале длин волн от 6500 до 2500 Å.

2. Для всех перечисленных углеводородов вычислены константы для одночленной формулы Зеллмейера. Показана зависимость λ_0 от числа и положения двойной связи в углеводороде. Намечается зависимость f от структуры молекулы.

3. Предложен метод для записи показателей преломления в ультрафиолетовой области спектра.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Апри, ЖРХО, **41**, вып. 1—3 (1919).
2. H. Voellmy, Z. Phys. Chem. **127**, 305 (1927).
3. C. B. Allsopp, Proc. R. S. (A) 146), 300 (1934).
4. T. M. Lowry, C. B. Allsopp, Proc. R. S. **133**, 26 (1931).
5. Sten Friberg, Диссертапия, Lund, 1934.
6. И. В. Обреимов, О приложении френелевой диффракции для физических и технических измерений, Изд. АН СССР, 1945.
7. И. В. Обреимов и Т. Н. Шкурина, Изв. АН СССР, серия физ. **17**, 757 (1953).
8. Robert B. Sosman, The catalogue C°-№ 4 USA, 1927, стр. 688.
9. Philip G. Wilkinson, Herrick L. Johnston, J. Chem. Phys. **18**, 190, (1950)
10. J. R. Platt, H. B. Klevens, W. L. Rice, J. Chem. Phys. **17**, 466 (1949).
11. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и И. В. Родникова, ЖЭТФ, **18**, 409 (1948).
12. R. D. Walker, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4209 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

О. П. ГОЛОВА и Н. С. МАЯТ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

СООБЩЕНИЕ 2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА, МЕТАПЕРИОДАТА НАТРИЯ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Пектиновые вещества — природные высокополимеры цепного строения — являются спутниками целлюлозы почти во всех растительных тканях. Известно, что в гомогенной среде пектиновые вещества могут распадаться под действием некоторых окислителей (хлор, бром, иодная кислота, перекись водорода, перманганат калия) на молекулы с меньшим молекулярным весом [1]. Однако систематически этот вопрос не исследовался.

Мы изучали окислительный распад пектиновых веществ в гомогенной среде при действии молекулярного кислорода, метапериодата натрия и перекиси водорода путем количественного исследования процесса, установления его основных закономерностей и окислительных превращений структурной единицы, сопровождающих распад. В качестве наиболее простого объекта исследования была выбрана полигалактуроновая кислота, так как последняя является скелетом пектиновых веществ независимо от их происхождения; она была получена нами щелочным омылением цитрусового пектина и очищена от сопутствующих ей веществ (гексозанов, пентозанов и альдегидсодержащих углеводов). Так как высокомолекулярная полигалактуроновая кислота плохо растворяется в воде, то для исследования в гомогенной среде (в водном растворе) применялась ее растворимая натриевая соль.

Для количественного изучения процесса распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты нами применялся метод определения вязкости ее золь-растворов и метод определения функциональных (альдегидных и карбоксильных) групп, возникающих при окислении. Во всех случаях распад изучался нами в щелочной среде (pH 12—13). Благодаря этому электровязкостные явления, характерные для растворов полигалактуроновой кислоты как гетерополярного коллоида, отсутствовали. В этих условиях окислительный распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты характеризовался нами константами скоростей реакции распада, вычисленными по изменению вязкости растворов во времени.

Распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты при действии молекулярного кислорода был изучен нами при различных температурах и концентрациях окислителя и окисляемого вещества. Полученные результаты дали возможность характеризовать реакцию распада величинами констант скорости реакции и температурного коэффициента.

Окислительный распад при действии молекулярного кислорода (воздуха) изучался при температурах 20∼80∼90 и 135°. Изучение распада при 20° показало, что в исследованном нами промежутке времени (2 часа) распад практически не протекает, что характеризуется нулевым значением

константы скорости реакции распада (табл. 1 и фиг. 1). Также не наблюдается и изменения содержания функциональных групп (табл. 2).

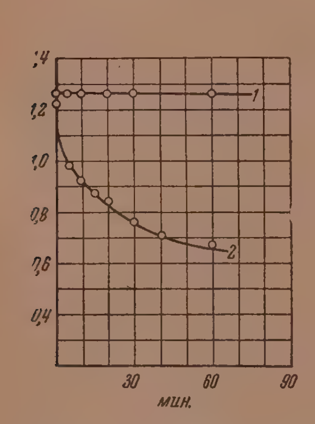
Таблица 1

Константы скорости реакции распада (k) натриевой соли полигалактуроновой кислоты при окислении ее молекулярным кислородом (воздуха) при различных температурах

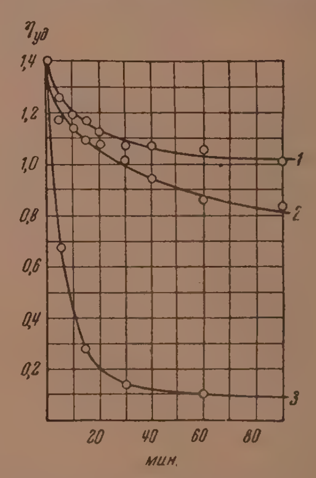
Температура в °С	$k \cdot 10^3$	Температура в °С	$k \cdot 10^3$
20	0	92	7,27
82	4,46	135	47,60

При повышении температуры до 80° распад начинает протекать с заметной скоростью. При дальнейшем же повышении температуры скорость распада быстро увеличивается, о чем свидетельствует возрастание величины константы скорости (табл. 1 и фиг. 2). При этом также возрастает и количество новых функциональных (альдегидных и карбоксильных) групп (табл. 2). На основании полученных данных мы определили температурный коэффициент реакции, равный 1,62.

Далее изучалось влияние концентрации окислителя — молекулярного кислорода — на распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты при постоянной температуре (95°) (табл. 3). Изменение концентрации кислорода в реакционной среде достигалось изменением его концентрации



Фиг. 1. Распад полигалактуроновой кислоты при окислении метапериодатом натрия и кислородом воздуха при 20°: *1* — окисление кислородом воздуха; *2* — окисление $NaJO_4$



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость распада полигалактуроновой кислоты при окислении кислородом воздуха: *1* — при 82°; *2* — при 92°; *3* — при 135°

в газовой смеси, пропускаемой через раствор с постоянной скоростью (5—6 мл/мин) в течение одного и того же промежутка времени (2 часа).

Концентрации кислорода в газовой смеси составляли 100, 20% (кислород воздуха) и 0,04% (аргон, содержащий кислород). Кроме того, окисление проводилось при концентрации кислорода, очень близкой к нулю, которая достигалась введением в раствор ингибитора — глюкозы (в количестве 10 и 20% от веса раствора). Константы скорости реакции распада в этих условиях представлены в табл. 3 и на фиг. 3.

Из данных табл. 3 видно, что изменение концентрации окислителя в очень широких пределах (от 100 до 0,04%), как и следует ожидать, мало влияет на увеличение скорости распада — константа скорости воз-

растает при этом лишь с $10{,}53 \cdot 10^{-3}$ до $7{,}87 \cdot 10^{-3}$. В то же время уменьшение концентрации окислителя с 0,04% почти до нуля введением 10% ингибитора резко замедляет окислительный распад: константа скорости реакции распада падает в 9,2 раза (табл. 3 и фиг. 3). Таким образом, при температурах, близких к 100°, распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты может вызываться уже незначительными количествами

Таблица 2

Содержание функциональных альдегидных и карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты после окисления в течение 30 мин.

Окислитель и условия окисления	Содерж. H—C=O на 1000 галакт. остатков	Содерж. COOH на 1000 галакт. остатков
Кислород воздуха при 20°	5,6	811,2
» » при 95°	8,4	817,6
» » при 135° . . .	21,6	—
Метапериодат натрия при 20° . .	12,0	—
Перекись водорода при 20°	6,4	804,8
» » при 95°	16,8	832,0
» » при 20° в присутствии катализатора	11,4	802,4
Неокисленный продукт	6,0	800,0

молекулярного кислорода, что находится в полном согласии с данными Головой и Иванова о влиянии малых количеств кислорода на окислительный распад целлюлозы в медноаммиачном растворе [2].

Полученные нами данные дали возможность подойти к выяснению механизма окислительного распада. На основании этих данных можно

Таблица 3

Константы скорости реакции распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты при окислении молекулярным кислородом при температуре 95° и различных концентрациях кислорода в газовой фазе

Содержание кислорода в газовой фазе в %	$k \cdot 10^3$
~100	10,53
~20	8,50
~0,04	7,87
~0	0,85

Таблица 4

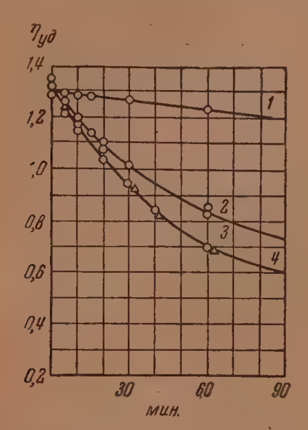
Константы скорости реакции распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты при окислении метапериодатом натрия и перекисью водорода в различных условиях

Окислитель и условия окисления	$k \cdot 10^3$
Метапериодат натрия при 20° . . .	16,20
Перекись водорода при 20°	0
» » 95°	10,84
» » 20° в присутствии катализатора	4,60

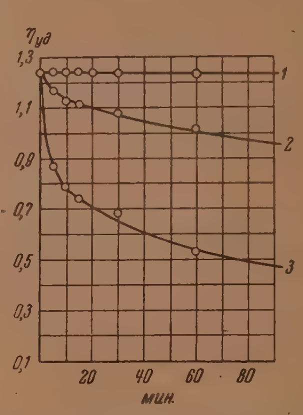
предполагать, что первоначальной причиной распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты в щелочной среде при температурах, близких к 100°, является не гидролиз глюкозидной связи под влиянием карбоксильной группы, стоящей у шестого углеродного атома, а превращение гидроксилов, стоящих у первого, второго или третьего атомов углерода, в другие функциональные группы, вызывающие ослабление глюкозидной связи, которое и приводит к ее гидролизу в щелочной среде. Известно, что такими группами могут быть альдегидные и кетонные группы, а также группировки эфиров угольной кислоты [3, 4]

Действительно, при воздействии молекулярного кислорода при 20° распад полигалактуроновой кислоты практически не протекает, так же как не происходит и превращения функциональных групп.

При увеличении температуры скорость распада возрастает с одновременным образованием новых функциональных (альдегидных и карбоксильных) групп. Более наглядно это может быть показано на примере распада полигалактуроновой кислоты, при действии метапериодата натрия, так как известно, что метапериодат натрия разрывает связь между вторым и третьим атомами углерода структурной единицы целлюлозы и полигалактуроновой кислоты с образованием двух альдегидных групп [5].



Фиг. 3. Влияние концентрации кислорода в газовой смеси на распад полигалактуроновой кислоты при окислении молекулярным кислородом: *1* — 0%; *2* — 0,04%; *3* — 20%; *4* — 100% кислорода.



Фиг. 4. Распад полигалактуроновой кислоты при окислении перекисью водорода в различных условиях: *1* — распад при 20°; *2* — распад в присутствии катализатора; *3* — распад при 95°

Распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты при действии метапериодата натрия был изучен в щелочной среде при температуре 20°. Количество окислителя было взято из расчета создать концентрацию активного кислорода в растворе, равную 0,5 г/л. Полученные данные — константа скорости реакции распада (табл. 4 и фиг. 1) и содержание альдегидных групп в продукте окисления (табл. 2) — показывают, что при окислении метапериодатом натрия наблюдается интенсивный распад полигалактуроновой кислоты, который также сопровождается быстрым нарастанием альдегидных групп.

Эти данные являются подтверждением того, что распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты при действии молекулярного кислорода, так же как и при действии метапериодата натрия, происходит в результате окисления гидроксилов с образованием новых функциональных (альдегидных) групп, нарушающих устойчивость глюкозидной связи в щелочной среде. Следует отметить, что увеличение содержания альдегидных групп при окислении натриевой соли полигалактуроновой кислоты метапериодатом натрия, так же как и при окислении ее молекулярным кислородом, значительно превышает то количество альдегидных групп, которое может образоваться в этих условиях в результате гидролиза глюкозидных связей изучаемого полимера в щелочной среде. То же самое подтверждается и при окислении перекисью водорода.

В отличие от метапериодата натрия перекись водорода может окислять гидроксилы, стоящие у второго и третьего углеродных атомов структурной

единицы целлюлозы с образованием как альдегидных, так и кетонных групп [4]. Последние, так же как и альдегидные, понижают устойчивость глюкозидной связи в щелочной среде и способствуют ее распаду.

Распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты при действии перекиси водорода был изучен нами при температурах 20 и 95°, а также при 20° в присутствии катализатора. Результаты опытов (табл. 2 и 4, фиг. 4) показывают, что натриевая соль при 20° так же устойчива к окислению перекисью водорода, как и к окислению молекулярным кислородом. Увеличение температуры до 95° или введение катализатора вызывает распад, скорость которого зависит от применявшихся условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение полигалактуроновой кислоты из альбедо цитрусовых

1. **Выделение пектина из альбедо.** Снимают альбедо (внутренний слой корки цитрусовых) со свежего апельсина, измельчают и экстрагируют водой при 30° в течение 24 час., экстракт фильтруют и выливают в двойной объем спирта. Выпавшую белую массу пектина отфильтровывают, отжимают, растворяют в небольшом количестве воды, снова осаждают спиртом, фильтруют, промывают спиртом, эфиром и сушат на воздухе.

2. **Получение полигалактуроновой кислоты щелочным омылением пектина.** 10 г пектина растворяют при перемешивании в 1 л 0,1 *N* NaOH при комнатной температуре. Раствор медленно нагревают до 40°, фильтруют и медленно выливают в избыток соляной кислоты. Выпавшую пектиновую кислоту отфильтровывают, промывают спиртом (до отсутствия реакции на ион хлора), затем эфиром и высушивают на воздухе.

3. **Очистка полигалактуроновой кислоты от восстанавливающих и красящих веществ.** Полигалактуроновую кислоту обрабатывают 0,1 *N* раствором хлорита натрия в течение 20 час. при комнатной температуре в кислой среде (pH 3—4). По окончании окисления кислоту отфильтровывают, промывают 60%-ным спиртом (до отсутствия реакции на хлор), затем эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса. Полученная таким образом полигалактуроновая кислота содержит 0,05% альдегидных, 0,02% метоксильных и 20,04% карбоксильных групп. Последующая очистка уже не приводит к увеличению содержания COOH-групп.

Приготовление растворов натриевой соли полигалактуроновой кислоты в 0,05*N* NaOH

Для приготовления 0,5%-ных растворов натриевой соли полигалактуроновой кислоты точную навеску 0,450 г полигалактуроновой кислоты растворяют в эквивалентном количестве 0,1 *N* NaOH, раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 2, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют еще 50 мл 0,1 *N* NaOH и доводят водой до метки. Растворы меньшей концентрации (0,25 и 0,125%) приготовляют таким же способом, но навески кислоты и количество щелочи для нейтрализации берут в два и в четыре раза меньше.

Определение удельной вязкости растворов натриевой соли полигалактуроновой кислоты в щелочной среде

10 мл раствора соли, приготовленной вышеуказанным способом, переносят в вискозиметр Оствальда, помещенный в термостат при 20°. Раствор выдерживают при этой температуре в вискозиметре в течение 2—3 мин., после чего определяют время истечения раствора в секундах. Определение повторяют три раза. Точно так же определяют время истечения

растворителя, т. е. 0,05 N NaOH. Удельную вязкость вычисляют по формуле: $\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0}$, где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; t — время истечения раствора в сек.; t_0 — время истечения растворителя в сек.

Изучение распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты при окислении молекулярным кислородом, метапериодатом натрия и перекисью водорода.

Окисление молекулярным кислородом

Приготовленный указанным способом 0,5%-ный раствор натриевой соли наливают в дрексельную склянку и помещают в термостат, нагретый до требуемой температуры. Дрексельную склянку соединяют с одной стороны (через маленькую склянку, наполненную таким же раствором) с газометром, с другой — со склянкой Мариотта. По достижении в растворе определенной температуры начинают пропускать подогретый газ со скоростью 5—6 мл/мин. Окисление производится в течение 3 час., причем объем пропущенного за это время газа составляет примерно 1 л.

Через 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 мин. после начала окисления пропускание кислорода прекращают, переносят пипеткой 10 мл раствора в скляночку с притертой пробкой, быстро охлаждают, переливают в вискозиметр Оствальда и определяют удельную вязкость вышеописанным способом. Таким способом было проведено окисление молекулярным кислородом при различном содержании его в газовых смесях: $\sim$ 100, $\sim$20 (воздух), 0,04 и $\sim$0%. При окислении молекулярным кислородом (воздух) в присутствии глюкозы последняя вводится в раствор в количестве 10% от веса раствора. В остальном методика проведения опыта остается прежней.

Окисление молекулярным кислородом (воздуха) под давлением

Приготовленный, как указано ранее, 0,5%-ный раствор натриевой соли полигалактуроновой кислоты вводят в ампулы емкостью 15—20 мл по 11—12 мл в каждую, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 135—140°. Через 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 120 и 180 мин. после начала окисления (за начало окисления принимают момент достижения температуры 135°) ампулы вынимают из термостата, быстро охлаждают в ледяной воде, вскрывают, раствор переносят в вискозиметр Оствальда и определяют удельную вязкость раствора.

Окисление метапериодатом натрия

10 мл 0,5%-ного раствора натриевой соли вводят пипеткой в вискозиметр, помещенный в термостат при 20°, добавляют рассчитанное количество насыщенного раствора метапериодата натрия, быстро смешивают в вискозиметре, принимая момент смешивания за начало окисления. Через 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 мин. после начала окисления определяют удельную вязкость. Параллельно определяют вязкость раствора до окисления, добавляя к 10 мл раствора объем дестиллированной воды, равной объему введенного метапериодата.

Окисление перекисью водорода

100 мл 0,5%-ного раствора натриевой соли полигалактуроновой кислоты вводят в круглодонную колбу с обратным холодильником и помещают в термостат, нагретый до требуемой температуры. За начало окисления принимают достижение максимальной температуры в растворе (92°). Через 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 120 и 180 мин. после начала окисления пипеткой отбирают 10 мл раствора, охлаждают и переносят в вискозиметр.

Выделение окисленных препаратов полигалактуроновой кислоты из растворов ее натриевой соли

Растворы натриевой соли после окисления в течение 30 мин. охлаждают в ледяной воде и выливают в избыток 0,1 *N* HCl. Выпавший объемистый осадок полигалактуроновой кислоты фильтруют, промывают соляной кислотой, отжимают и оставляют стоять в 0,1 *N* HCl на ночь для полного обеззоливания. Осадок отфильтровывают, промывают 60%-ным спиртом от хлоридов до исчезновения реакции на ион хлора, затем 96%-ным спиртом, эфиром и высушивают над P_2O_5 до постоянного веса.

ВЫВОДЫ

1. При действии молекулярного кислорода, метапериодата натрия и перекиси водорода натриевая соль полигалактуроновой кислоты может подвергаться окислительному распаду, скорость которого зависит как от характера окислителя, так и от условий окисления (температуры, концентрации окислителя, присутствия катализатора).

2. Причиной распада натриевой соли полигалактуроновой кислоты в указанных условиях является образование новых функциональных групп, вызывающих разрыв глюкозидной связи в щелочной среде. Необходимым условием распада является применение таких окисляющих агентов, действие которых преимущественно направлено на гидроксилы, стоящие у второго и третьего атомов углерода пиранового цикла.

3. Окисление гидроксилов при втором и третьем атомах углерода может быть достигнуто не только действием специфического окислителя (метапериодата натрия), но также молекулярного кислорода и перекиси водорода при температурах, близких к 100°, а также перекисью водорода в присутствии катализатора при комнатных температурах.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
7 XII 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pallman, H. Deuel, Experientia 1, 89 (1945); A. Scheele, Chimia 1, 33 (1947); H. Deuel, Helv. 26, 2002 (1943); A. G. Norman, F. W. Norris, Biochem. Z. 2, 402 (1930).
2. О. П. Голова, В. И. Иванов, Н. И. Николаева, ДАН 58, № 4, 599 (1947).
3. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13, № 4, 281 (1944).
4. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, ДАН 86, № 2, 301 (1952); Изв.АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 374.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Н. И. УВАРОВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 13. ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТИОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В литературе описано сравнительно мало простых, доступных способов получения ненасыщенных сернистых соединений, которые могли бы, благодаря наличию в их молекуле реакционноспособной кратной связи, служить источником для синтезов новых разнообразных веществ. В настоящем исследовании дается общий метод синтеза одного из классов этих веществ — тиовиниловых эфиров. Метод разработан на основе реакции винилирования меркаптанов, уже использованной нами ранее для получения винилэтилсульфида [1, 2], а также ряда алкоксиэтилвинилсульфидов [3]

$$RSH + CH \equiv CH \xrightarrow[135-145^\circ]{5\%\ KOH} RSCH = CH_2. \qquad (1)$$

Нами было показано [1, 2, 3], что хороший выход винилсульфида может быть получен только в присутствии избытка ацетилена, что позволяет в значительной степени подавить вторичную реакцию образования дитиоэфира:

$$RSH + RSCH = CH_2 \rightarrow RSCH_2CH_2SR. \qquad (2)$$

Пытаясь распространить найденные условия на реакцию между ацетиленом и другими меркаптанами, мы убедились, что в зависимости от строения меркаптанов следует значительно изменять такие параметры процесса, как температуру и концентрацию катализатора, а также вводить растворители и разбавители. Так, бутил-, пропил-, изоамил- и бензилмеркаптаны при 135—150° в присутствии едкого кали и избытка ацетилена полностью осмолялись. Это связано, вероятно, с их термической неустойчивостью [4]. Применение таких растворителей, как бензол, толуол, этанол, так же как и снижение температуры процесса винилирования до 100—110° без введения растворителей, не дало желаемых результатов. Далее была употреблена в качестве разбавителя вода, которая, как известно, значительно снижает осмоление при синтезе винилариловых эфиров [5]. Снизив температуру реакции до 70—90° в условиях разбавления реакционной смеси водой в присутствии 10 моль.% KOH, мы синтезировали винилбутилсульфид с выходом ~30%. Наилучшие результаты были получены, однако, в том случае, когда в качестве растворителя применялся диоксан, который обладает способностью растворять под давлением значительные количества ацетилена. Это свойство диоксана позволяет легко создавать при винилировании большой избыток ацетилена (2,5—3 г-моля на 1 г-моль меркаптана *). Винилируя бутил-

* Уже ранее это свойство диоксана использовано двумя из нас совместно с Цымбал для получения тетравинилового эфира метилглюкозида [6].

меркаптан в этих условиях (при 70—90°), мы получили винилбутилсульфид с выходом до 70% от теорет. Действительный выход винилбутилсульфида несколько больше, так как некоторые потери, очевидно, вызываются необходимостью промывки продуктов реакции водой для удаления диоксана.

В этих же условиях с выходами в 65—75% образуются другие винилсульфиды жирного ряда: винилпропилсульфид и винилизоамилсульфид, а также жирноароматический винилбензилсульфид. Несколько худший выход был получен при винилировании тиофенола (50% в среде диоксана и 70—72% в среде бутанола).

Предложенный нами способ, основанный на взаимодействии меркаптанов с ацетиленом без разбавления его инертными газами, представляющий дальнейшее развитие реакции Фаворского и Шостаковского, позволяет таким образом синтезировать тиовиниловые эфиры любого строения. Этим этот способ существенно отличается от известного из патентной литературы метода винилирования меркаптанов ацетиленазотной смесью [7], пригодного для получения с хорошим выходом только арилтиовиниловых эфиров.

Тиовиниловые эфиры — летучие вещества, с неприятным запахом; в воде не растворимы, но склонны притягивать влагу, от которой с трудом могут быть освобождены. Тиовиниловые эфиры лучше всего хранить в запаянных ампулах, из которых воздух вытеснен сухим азотом, и беречь от влияния света, так как под действием последнего, особенно в присутствии кислорода, они склонны полимеризоваться. В табл. 1 приведены физические свойства синтезированных тиовиниловых эфиров, включая ранее описанный винилэтилсульфид [1, 2].

Таблица 1

Физические свойства тиовиниловых эфиров*

№ по пор.	R	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
1	C_2H_5	91,9—92,2 (760)	0,8767	1,4756	28,37	28,12	61,0
2	n-C_3H_7	43,5 (50)	0,8723	1,4734	32,89	32,86	60,0
3	n-C_4H_9	47,5—48,5 (24)	0,8698	1,4722	37,47	37,48	70,0
4	i-C_5H_{11}	53,5—54,5 (17)	0,8615	1,4704	42,21	42,09	65,0
5	$C_6H_5CH_2$	90—90,5 (7)	1,0347	1,5794	48,28	47,73	76,2
6	C_6H_5	76,5 (4)	1,0417	1,5888	44,05	43,12	71,6

* В литературе приводится: для тиовиниловых эфиров № 4 т. кип. 30—32° (4 мм); n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 0,8556 [8]; № 5 т. кип. 73° (3 мм) [7]; № 6 т. кип. 200—201°; n_D^{20} 1,5883 [9]; т. кип. 76—78° (4 мм) [10].

Из табл. 1 видно, что экзальтация молекулярной рефракции у тиовиниловых эфиров жирного ряда невелика и составляет в среднем 0,1—0,25, что свидетельствует о малом взаимодействии электронов двойной связи и атома серы *.

Для количественного анализа и определения чистоты тиовиниловых эфиров использовалась реакция их расщепления избытком спиртового раствора сулемы, уже описанная ранее в ряде работ [2, 3]

$$RSCH=CH_2+HgCl_2+2C_2H_5OH \rightarrow RSHgCl+HCl+CH_3CH(OC_2H_5)_2 \qquad (3)$$

В табл. 2 сопоставлены, с одной стороны, температуры кипения меркаптанов [15—18] и синтезированных на их основе тиовиниловых эфи-

* Для вычисления молекулярной рефракции использовалось значение атомной рефракции серы, найденное для диаллилсульфида,— 8,04 [11].

Таблица 2

Сравнение температур кипения спиртов ROH и меркаптанов RSH с температурами кипения синтезированных на их основе виниловых эфиров $ROCH{=}CH_2$ и сульфидов $RSCH{=}CH_2$

№ по пор.	R	Т. кип. в °С при 760 мм		Δt в °С	Т. кип. меркаптана при 760 мм	Т. кип. тиовинилового эфира в °С (p в мм рт. ст.)	Δt в °С
		спирта	винилового эфира				
1	C_2H_5	78,0	36,0	—42,0	34,4—34,6	91,9—92,2 (760)	+57,5
2	n-C_3H_7	97,0	65,0	—32,0	67,4—67,6	43,5 (50)	~+50,0
3	n-C_4H_9	117,0	93,8	—23,2	98,6—99	144,0 (760)*	+45,0
4	i-C_5H_{11}	131,1—131,4	112,5—112,7	—18,6	120,1	54 (17)	~+40
5	C_6H_5	182,3—182,5	155—156	—27,3	166—169	200—201 (760)	+32
6	$C_6H_5CH_2$	205,3	183—184	—22,3	194—195	90—90,5 (7)	+30—40

* с разложением.

ров, а с другой,— температуры кипения спиртов и соответствующих им виниловых эфиров [12—14]. Простые виниловые эфиры кипят значительно ниже исходных спиртов, так как температуры кипения последних вследствие ассоциации чрезвычайно высоки и не соответствуют их молекулярному весу. Между атомами серы ассоциация за счет водородной связи, как известно, невозможна, поэтому в ряду меркаптанов и тиовиниловых эфиров наблюдается нормальное соотношение температур кипения в соответствии с их молекулярными весами.

Как уже отмечалось выше, процесс образования тиовиниловых эфиров осложняется вторичной реакцией образования эфиров дитиоэтиленгликоля. Последние могут быть легко получены в качестве единственного продукта реакции и при прямом взаимодействии меркаптанов и тиовиниловых эфиров на воздухе. Это свидетельствует об уже отмеченной нами ранее особой склонности тиовиниловых эфиров к свободнорадикальным превращениям. Кислородные виниловые эфиры в этих условиях дают смесь продуктов присоединения по правилу и против правила Марковникова [19]. В табл. 3 приведены физические свойства синтезированных эфиров дитиоэтиленгликоля.

Таблица 3

Физические свойства эфиров дитиоэтиленгликоля *

№ по пор.	$RSCH_2CH_2SR'$	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
1	$C_3H_7SCH_2CH_2SC_3H_7$	91—92,5 (3)	1,5046	0,9565	55,27	55,08
2	$C_4H_9SCH_2CH_2SC\ H_9$	131—132 (6)	1,4967	0,9355	64,53	64,32
3	$C_4H_9SCH_2CH_2SC_2H_5$ . . .	98,5 (3,5)	1,5013	0,9539	55,08	55,08
4	$C_4H_9SCH_2CH_2SCH_2CH_2OC_4H_9$	155 (4)	1,4900	0,9600	75,42	75,20
5	$C_6H_5SCH_2CH_2SC_6H_5$	67,5 (т. пл.)	—	—	—	—

* Эфиры дитиоэтиленгликоля № 1, 2 были выделены при винилировании меркаптанов, а № 3, 4, 5—получены сливанием на воздухе. В литературе приводится: для дитиоэфира № 2 т. кип. 129—130° (5 мм); d_{25}^{25} 0,9389; n_D^{20} 1,4962 [20], а для дитиоэфира № 5 т. пл. 69° [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез тиовиниловых эфиров

Синтезы тиовиниловых эфиров проводились во вращающихся автоклавах, снабженных обогревом. Винилированию подвергались свежеперегнанные меркаптаны. Диоксан, который применялся в ряде опытов, очищался предварительно по методике Гесса и Фрама [21] и давал отрицательную реакцию с чистой ртутью на присутствие перекиси.

а) **Синтез винилбутилсульфида.** Различные варианты синтеза винилбутилсульфида представлены в табл. 4. Для примера описывается один из опытов.

Таблица 4

Синтез винилбутилсульфида

№ опыта	Взято					Условия реакции*		Выход продуктов реакции в %	
	бутилмеркаптана в г	ацетилена в г-мол на 1 г-мол меркаптана	КОН в мол. %	растворителя: наименование	растворителя: количество в г	температура в °С	продолжит. нагревания в час.	винилбутилсульфида	бис-1,2-бутилмеркаптоэтана
1	7,0	1,6	8	—	—	150—160	1,5	—	—
2	7,0	1,6	8	Бензол	7,0	135—145	1,5	—	—
3	6,2	1,9	5	Этанол	6,0	160—170	1,5	—	—
4	8,5	1,4	5	Толуол	15,0	155—165	2,0	—	—
5	8,0	1,2	10	—	—	100—110	1,5	—	—
6	8,0	1,2	10	Вода	8,0	70—90	1,5	30,0	—
7	25,0	1,2	100	Вода	55,0	70—90	3,0	30,0	14,0
8	30,0	2,4	20	Диоксан	45,0	70—90	1,0	62,0	9,0
9	106,5	3,1	20	Диоксан	180,0	70—90	1,0	70,0	6,5

* Опыты проводились в автоклавах следующей емкости: опыты № 1—6 — 0,15 л; опыты № 7 и 8 — 0,5 л, а опыт № 9 — 2,5 л. В опытах № 1, 3, 4, 5 выделена только смола, а в опыте № 2, наряду со смолой, содержался непрореагировавший меркаптан.

Опыт 9. 106,5 г бутилмеркаптана, 180,0 г диоксана и 13,2 г КОН (20 мол. %) были внесены в автоклав. Реакционная смесь была насыщена ацетиленом на холоду вплоть до прекращения поглощения. Для этого ацетилен вводился в автоклав три раза с последующим перемешиванием в течение 10—15 мин.* Таким образом, на 1 г-мол меркаптана было введено 3,1 г-мол ацетилена, из которых 1,5 г-мол находилось в газовой фазе, а 1,6 г-мол. в растворенном состоянии. Температура процесса поддерживалась при 70—90° в течение часа, причем максимальное давление достигло 30 атм. Реакционная масса была разбавлена серным эфиром (250 мл), после чего эфирный экстракт отмыт водой (4—5 раз по 300 мл). Эфирная вытяжка высушивалась над Na_2SO_4 (сушить необходимо не меньше суток).

После удаления серного эфира при перегонке в вакууме были получены следующие фракции:

* Для достижения нужного избытка ацетилена необходимо работать с ацетиленовыми баллонами, в которых давление не ниже 15 атм (лучше 17—18 атм).

Фр. I, т. кип. 35—50 (20 мм); 4,0 г; n_D^{20} 1,4705

Фр. II, т. кип. 50,5—51, 5(20 мм); 96,0 г; n_D^{20} 1,4720

Фр. III, т. кип. 60—137 (6 мм); 1,5 г; n_D^{20} 1,4850

Фр. IV, т. кип. 137—140 (6 мм); 8,5 г; n_D^{20} 1,4965

Смолистый остаток составил 0,5 г

Винилбутилсульфид (фр. II) после вторичной разгонки имел: т. кип. 47.5—48,5° (21 мм); n_D^{20} 1,4722; d_4^{20} 0,8698; вычислено MR 37,48; найдено MR 37,47.

Найдено %: C 62,10; 61,77; H 10,53; 10,52; S 27,64; 27,68
$C_6H_{12}S$. Вычислено %: C 62,00; H 10,41; S 27,59

«Сулемовым» методом [2, 3] найдено содержание винилбутилсульфида, равное 98,3—99,1%.

Фракция IV представляет бис-1,2-бутилмеркаптоэтан (выход 7,5% от теорет.), обладающий константами, близкими к литературным данным [20] (см. табл. 3).

Найдено %: C 58,25; 58,29; H 10,79; 10,81; S 30,96; 31,12
$C_{10}H_{22}S_2$. Вычислено %: C 58,19; H 10,79; S 31,07

Полученный дисульфид имеет строение бис-1,2-бутилмеркаптоэтана и не содержит изомерного бис-1,1-бутилмеркаптоэтана, так как не дает розового окрашивания в присутствии метилоранжа с избытком спиртового раствора сулемы [19].

В опыте 7 (см. табл. 4), в котором винилированию подвергался бутилмеркаптан, полностью переведенный в меркаптид, наряду с винилбутилсульфидом и бис-1,2-бутилмеркаптоэтаном, был выделен в количестве 12,5% от теорет. дибутилсульфид с т. кип. 54° (4 мм) и n_D^{20} 1,4548. Соль дибутилсульфида с сулемой имела т. пл. 111—112°. В литературе для $(C_4H_9)_2S$ приводится т. кип. 182° [22] и для соли $(C_4H_9)_2S \cdot 2HgCl_2$ т. пл. 111—112° [23].

б) **Условия синтеза других винилсульфидов** суммированы в табл. 5, их физические свойства приведены в табл. 1, а аналитические данные полученных продуктов — в табл. 6.

Таблица 5

Синтез пропил-, изоамил-, бензил- и фенилвинилсульфидов $RSCH{=}CH_2$

R	№ опыта	Взято: меркаптана в г	ацетилена в г-мол на 1 г-мол меркаптана	KOH в мол %	растворителя: наименование	растворителя: количество в г	Условия реакции: температура в °C	продолжит. нагрева в час	Выход продукта реакции в %: винилсульфида	бис-1,2-алкилмеркаптоэтана
C_3H_7	1	6,0	1,8	10	—	—	135—150	1,0	—	—
	2	20,0	2,5	20	Диоксан	35	70—90	1,0	60,0	8,5
i-C_5H_{11}	1	8,0	1,8	10	—	—	140—150	1,0	—	—
	2	27,0	2,5	20	Диоксан	45	70—90	1,0	65	—
$C_6H_5CH_2$	1	8,5	1,6	5	—	—	150—170	1,5	—	—
	2	8,0	2,6	20	Диоксан	15	70—90	1,0	76	—
C_6H_5	1	10,0	1,4	5	—	—	160—180	1,5	36,6	—
	2	30,0	1,4	5	—	—	160—180	1,5	40,0	—
	3	22,0	1,5	10	Вода	5	160—180	2,5	40,7	—
	4	30,0	1,4	10	Бутанол	30	145—160	3,0	71,6	—
	5	30,0	2,0	20	Диоксан	45	90—110	1,0	50,0	—

Таблица 6

Аналитические данные

Формула вещества	Анализ сожжением [24]						Анализ сулемовым методом [2,3] (в %)
	найдено в %			вычислено в %			
	C	H	S	C	H	S	
$CH_2{=}CHSC_3H_7$	—	—	31,42 31,50	—	—	31,37	99,4—99,5
$C_3H_7SCH_2CH_2SC_3H_7$ . . .	54,18 54,00	9,98 9,88	35,70 35,76	53,87	10,17	35,95	—
$CH_2{=}CHSC_5H_{11}$ (-*i*) . .	—	—	—	—	—	—	99,4—99,5
$CH_2{=}CHSCH_2C_6H_5$ . . .	71,92 72,08	6,72 6,77	21,38 21,31	71,95	6,71	21,34	97,2—97,9
$CH_2{=}CHSC_6H_5$	70,74 70,78	5,96 6,01	23,53 23,28	70,53	5,92	23,54	99,5—100

Пропил- и бутилвинилсульфиды в литературе не описаны. Винилизоамилсульфид был получен Хоменко [8] с выходом в 45% (наряду с диизоамилсульфидом и 1,2-диизоамилмеркаптоэтаном) при действии ацетилена на водный раствор изоамилмеркаптида. Получение винилбензилсульфида (без указания выхода) и винилфенилсульфида (с выходом в 90%) при действии на меркаптаны смесью ацетилена с азотом описано в немецких патентах [7]. Винилфенилсульфид был также получен при распаде диметилфенил-, β-фенилмеркаптоэтиламмоний иодида [9] и при пиролизе 1,2-фенилмеркаптоэтана [10].

II. Синтез эфиров дитиоэтиленгликоля

Эфиры дитиоэтиленгликоля были получены смешением на воздухе соответствующих меркаптанов и тиовиниловых эфиров. Через 5—10 мин. после сливания исходных веществ смесь начинала разогреваться. Если меркаптан был низкокипящий, то температуру смеси поддерживали при помощи ледяной воды не выше 20—25°. В случае высококипящего меркаптана охлаждение не применялось и тогда смесь разогревалась до 70—

Таблица 7

Синтез эфиров дитиоэтиленгликоля

№ опыта	Взято тиовинилового эфира		Взято меркаптана		Выход эфира дитиоэтиленгликоля в %	Аналитические данные					
						найдено в %			вычислено в %		
	формула	количество в г	формула	количество в г		C	H	S	C	H	S
1	$CH_2{=}CHSC_4H_9$	5,8	C_2H_5SH	4,5	100,0	53,88 54,17	10,27 10,04	35,89 35,95	53,87	10,17	35,96
2	$CH_2{=}CHSC_4H_9$	5,8	$CH_2OC_4H_9$* | CH_2SH	10,0	90,0	57,56 57,75	10,46 10,37	24,41 25,70	57,55	10,46	25,60
3	$CH_2{=}CHSC_6H_5$ **	0,8	C_6H_5 SH	1,0	100,0	—	—	—	—	—	—

* β-Бутоксиэтилмеркаптан был синтезирован действием сероводорода на винилбутиловый эфир [25].

** Продукт реакции не анализировался, так как его точка плавления совпадает с литературными данными (см. табл. 3).

80°. На следующий день реакционная масса подвергалась разгонке (опыты 1, 2). Все синтезированные вещества не давали кислой реакции в присутствии метилоранжа при добавлении к ним избытка спиртового раствора сулемы, т. е. они не содержали изомерных меркапталей. Физические константы синтезированных эфиров дитиоэтиленгликоля представлены в табл. 3, а условия опытов и аналитические данные сведены в табл. 7.

ВЫВОДЫ

1. На основе реакции Фаворского и Шостаковского разработан общий метод синтеза тиовиниловых эфиров различного строения. Существо метода сводится к взаимодействию меркаптанов с избытком ацетилена, не разведенного инертными газами, в присутствии едкого кали.

2. Показано, что даже в самых оптимальных условиях реакции винилирования имеет место вторичный процесс образования эфиров дитиоэтиленгликоля. Последние могут быть получены с теоретическим выходом простым сливанием на воздухе тиовиниловых эфиров с меркаптанами. В этой реакции проявляется особая склонность тиовиниловых эфиров к свободнорадикальным превращениям.

3. Показано, что реакция расщепления тиовиниловых эфиров избытком спиртового раствора сулемы протекает количественно и может быть использована для титрования всего ряда тиовиниловых эфиров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Синтезы органических соединений, сб. 2, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 54.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 526.
3. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 517.
4. М. Г. Руденко, В. Н. Громова, ДАН, 81, 207 (1951).
5. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, ЖПХ, 15, 260 (1942).
6. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Л. В. Цымбал, ДАН 96, 99 (1954).
7. J. W. Copenhaver, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, 1949, стр. 88; C. E. Schildknecht. Vinyl and related Polymers, 1952, стр. 635; W. Reppe, H. Ufer, E. Kühn, Ам. пат. 2125649, 1938; C. A. 32, 7, 615 (1938).
8. А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 3, 280.
9. J. Braun, G. Kirschbaum, Ber. 53, 1399 (1920).
10. E. F. Landau, Ам. пат. 2490875, 1949; C. A. 44, 4502 (1950); Англ. пат. 660054, 1951; C. A. 46, 9126 (1952).
11. T. S. Price, D. T. Twiss, J. Chem. Soc. 101, 1259 (1912).
12. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
13. A. Landau, Ber. 7, 1687 (1874).
14. W. Louginine, Ann. Chem. Phys. 7, 13, 330 (1898).
15. L. M. Ellis, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 54, 1674 (1932).
16. Balard, Ann. 52, 313 (1844).
17. Синтез органических препаратов, сб. 1 (под редакцией Г. Гильман, русский перевод) ИИЛ. М., 1949, стр. 381.
18. В. М. Родионов, Н. Н Суворов, Синтезы органических соединений, сб. 1, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 10.
19. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 357.
20. T. C. Wither, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 43, 639 (1920).
21. R. Hess, H. Frahm, Ber. 71, 2629 (1938).
22. Н. Грабовский, А. Зайцев, Ann. 171, 253 (1874).
23. W. F. Faragher, J. C. Morell, S. Comey, J. Am. Chem. Soc. 51, 2774, 81 (1929).
24. М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, ж. Анал. хим. 7, 104 (1952).
25. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 292.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 7. ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР β-(ДИФЕНИЛАМИНО)ЭТАНОЛА

Изучение свойств ряда виниловых эфиров этаноламинов показало, что виниловые эфиры моноэтаноламина $CH_2=CHOCH_2CH_2NH_2$ (I) и диэтаноламина $(CH_2=CHOCH_2CH_2)_2NH$ (II), $CH_2=CHOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ (III) отличаются химической инертностью в характерных для винилалкиловых эфиров реакциях, протекающих под влиянием ионогенных катализаторов [1, 2]. Это связано с наличием в их молекуле азота и кислорода, способных к образованию ониевых соединений, и водородной связи типа —N—H ...O— [3].

Влияние водородной связи исключается у тех виниловых эфиров этаноламинов, которые содержат третичную аминогруппу. Действительно, виниловый эфир β-(диэтиламино)этанола $CH_2=CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (IV), в отличие от виниловых эфиров (I—III), взаимодействует со спиртами. Однако наличие азота, способного к образованию ониевых соединений, здесь еще сказывается: синтез ацеталей протекает для винилового эфира β-(диэтиламино)этанола в более жестких условиях и с меньшим выходом, чем это наблюдается для незамещенных винилалкиловых эфиров; полимеризация же под влиянием ионных катализаторов вообще не имеет места [1].

Для того чтобы ослабить влияние основных свойств аминогруппы, целесообразно было ввести в нее фенильный радикал. Присутствие уже одного фенильного радикала повышает реакционную способность винилового эфира. Так, виниловый эфир β-(фениламино)этанола $CH_2=CHOCH_2CH_2NHC_6H_5$ (V) в отличие от эфиров (I — IV) под влиянием следов конц. соляной кислоты легко претерпевает ряд превращений [4]. В связи с изложенным было интересно ввести два фенильных радикала в аминогруппу винилового эфира этаноламина. Синтез винилового эфира β-(дифениламино)этанола и исследование его свойств и явились содержанием настоящей работы. Эфиры получали винилированием соответствующего аминоспирта:

$$(C_6H_5)_2NCH_2CH_2OH + HC\equiv CH \rightarrow (C_6H_5)_2NCH_2CH_2OCH=CH_2 \qquad (VI)$$

Исследование реакции винилирования показало, что взаимодействие между β-(дифениламино)этанолом и ацетиленом протекает с хорошим выходом винилового эфира (65—75% от теорет.) как в присутствии едкого кали, так и калиевого алкоголята в качестве катализатора. При изучении химических свойств полученного винилового эфира было установлено, что он гидролизуется 2%-ной серной кислотой с образованием ацетальдегида и соответствующего аминоспирта. Гидролиз при температуре 20° протекает медленно. Энергичное перемешивание и нагревание ускоряют реакцию. Однако гидролиз при нагревании сопровождается побочными реакциями. Гидрирование винилового эфира β-(дифениламино)этанола над Ni Ренея привело к синтезу соответствующего этилового эфира

$$CH_3CH_2OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2$$

Присоединение спиртов к виниловому эфиру (VI) изучали на примере метанола, бутанола и β-(дифениламино)этанола. Было найдено, что в отличие от других изученных виниловых эфиров этаноламинов (I—V) [1, 2, 4] эфир (VI) легко и с хорошим выходом (60—65%) образует ацетали. Так был получен $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталь:

$$(C_6H_5)_2NCH_2CH_2OCH = CH_2 + HOCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \\ OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

(VII)

Выделить в чистом виде ацетали следующего строения:

$$CH_3CH\begin{cases} OR \\ OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

где R — CH_3 и C_4H_9, нам не удалось, так как они при перегонке в вакууме (3 мм) разлагались на винилалкиловый эфир (VIII) и β-(дифениламино)-этанол (IX). Наличие же этих двух веществ в продуктах реакции, наряду с выделенными диалкилацеталем (X) и β_1-(дифениламино)диэтилацеталем (XI), доказывает образование указанных смешанных ацеталей. Реакции в данном случае, очевидно, протекали следующим образом:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 + ROH \rightarrow \left[CH_3CH\begin{cases} OR \\ OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \end{cases} \right] \begin{matrix} \nearrow а) \\ \searrow б) \end{matrix}$$

$$а) \rightarrow \underset{(X)}{CH_3CH(OR)_2} + \underset{(XI)}{CH_3CH[OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2]_2}$$

$$б) \rightarrow \underset{(VIII)}{CH_2 = CHOR} + \underset{(IX)}{HOCH_2CH_2N(C_6H_5)_2}$$

Полимеризация винилового эфира β-(дифениламино)этанола проводилась с целью выявления склонности винилового эфира к этому превращению. Нам удалось осуществить полимеризацию как под влиянием ионных (конц. соляная кислота и хлорное железо), так и свободнорадикальных (азонитрил изомасляной кислоты) катализаторов. Но в проводимых нами условиях выход полимера и степень полимеризации были низкие. Были получены продукты, близкие к димерам.

На примере реакций ацеталеобразования и полимеризации видно, что виниловый эфир β-(дифениламино)этанола является более реакционноспособным соединением по сравнению не только с виниловыми эфирами (I—III), но и с виниловым эфиром β-(диэтиламино)этанола (IV). Таким образом, введением двух фенильных радикалов в аминогруппу удается не только исключить влияние на реакционную способность виниловых эфиров этаноламинов водородной связи, но и значительно ослабить влияние основных свойств аминогруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез винилового эфира β-(дифениламино)этанола *

β-(Дифениламино)этанол получали из дифениламина и окиси этилена в автоклаве при нагревании до 220—240°. Выход 60—65% от теорет. Аминоспирт представляет собой очень густую желтую жидкость, кристаллизующуюся при длительном стоянии. Обладает следующими константами: т. кип. 183—186° (5 мм); n_D^{20} 1,6210; d_4^{20} 1,121; MR 66,93;

* В проведении опытов принимала участие лаборант В. А. Забавина.

вычислено для $C_{14}H_{15}ON$ *MR* 65,11; Литературные данные: 169—171° (9—10 мм); d_4^{20} 1,116; n_D^{20} 1,629 [5].

Винилирование β-(дифениламино)этанола проводили в автоклаве в среде бензола или диоксана при 170—180° в присутствии в качестве катализатора едкого кали или калиевого алкоголята β-(дифениламино)-этанола. Последний получали в колбе с мешалкой при нагревании аминоспирта (взятого в избытке) и металлического калия (прибавляемого постепенно в виде мелких кусочков) до 100—105°. Результаты винилирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Катализатор в количестве 10% от веса аминоспирта	Растворитель	Продолжительность реакции в часах	Выход винилового эфира в % от теорет.	Количество смолы в % от веса аминоспирта
1	Алкоголят калия	Бензол	5	75,5	28,4
2	Алкоголят калия	Бензол	3	74,5	25,0
3	Алкоголят калия	Диоксан	5,5	81,5	20,8
4	Едкое кали	Бензол	5	52,3	99,4
5	Едкое кали	Бензол	2,5	66,0	57,5
6	Едкое кали	Бензол	0,5	66,5	58,5

Пример. В двухлитровый автоклав загружали 73,0 г аминоспирта, 8 г его алкоголята калия, 200 мл бензола и 14—16 атм. ацетилена. Необходимое для полного винилирования количество ацетилена при т. кип. 180° поглощалось за 3 час. Продукт реакции представлял собой густую темную жидкость, которую подвергали разгонке в вакууме. После отгонки бензола были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 100—158° (5 мм); 6,1 г
Фр. II, т. кип. 158—165° (5 мм); 61,5 г
Смола 18,2 г

Фракции I и II обрабатывали металлическим натрием для удаления следов спирта и перегоняли. В результате был получен в количестве 61,5 г (74,5% от теорет.) виниловый эфир β-(дифениламино)этанола — бесцветная густая жидкость, быстро желтеющая на воздухе; т. кип. 158—159° (3 мм); n_D^{20} 1,5980; d_4^{20} 1,0696; *MR* 76,34; вычислено для $C_{16}H_{17}ON$ *MR* 74,00.

Разница между найденной и вычисленной молекулярной рефракцией для винилового эфира β-(дифениламино)этанола и его производных объясняется, повидимому, присутствием в их молекуле фенильных радикалов.

Найдено %: C 80,08; 79,90; H 7,02; 7,13; N 5,79; 5,84
$C_{16}H_{17}ON$. Вычислено %: C 80,30; H 7,16; N 5,85
Литературные данные: т. кип. 150—160° (3 мм) [6].

II. Гидролиз винилового эфира β-(дифениламино)этанола

Виниловый эфир гидролизовали 2%-ной H_2SO_4 при нагревании до 95°. Гидролиз проводили в трехгорлой колбе с ртутным затвором, мешалкой, термометром, обратным холодильником и газоподводящей трубкой. В колбу загружали 9,1 г винилового эфира и 100 мл 2%-ной H_2SO_4. Выделяющийся при гидролизе ацетальдегид увлекался током азота и улавливался водой в склянках Тищенко. Содержание ацетальдегида в водных растворах определяли бисульфитным методом [7].

Продукты реакции отделяли от водного слоя в виде раствора в серном эфире, эфирный раствор сушили поташом и перегоняли. Было получено 6,6 г β-(дифениламино)этанола, 1,0 г ацетальдегида и 1,3 г продукта с молекулярным весом 398, который не исследовался.

III. Гидрирование винилового эфира β-(дифениламино)этанола

Гидрирование проводили в автоклаве над Ni Ренея (5% от веса эфира) при нагревании до 100°. Продукт реакции отфильтровывали от катализатора, обрабатывали металлическим натрием и перегоняли. Получали этиловый эфир β-(дифениламино)этанола в виде бесцветной жидкости; т. кип. 158—159° (4 мм); $n_D^{20,5}$ 1,5920; d_4^{20} 1,0600; *MR* 77,02; вычислено для $C_{16}H_{19}ON$ *MR* 74,47

Найдено %: C 79,96; 79,85; H 7,67; 7,45; N 5,91; 5,79
$C_{16}H_{19}ON$. Вычислено %: C 79,63; H 7,94; N 5,80

IV. Синтез $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталя (VII)

Получение ацеталя проводили в трехгорлой колбе с мешалкой и термометром. К смеси, состоящей из 8,7 г (0,036 г-мол) винилового эфира β-(дифениламино)этанола и 7,2 г (0,034 г-мол) β-(дифениламино)этанола (n_D^{20} 1,6220), прибавляли одну каплю конц. соляной кислоты. При этом наблюдался самопроизвольный разогрев реакционной массы. Максимальный подъем температуры составил 35°. Перемешивание продолжали 4 час. Очень густой темнобурый продукт реакции перегоняли в вакууме; при этом из 15,1 г продукта получено:

Фр. I,	т. кип. 165—280°	(4 мм);	4,3 г
Фр. II,	т. кип. 281—288°	(3,5 мм);	9,6 г
Смола			1,0 г

При повторной перегонке фракции II был получен в количестве 9,5 г (62,5% от теорет.) искомый ацеталь; очень густая темножелтая жидкость; т. кип. 282—284° (4 мм); n_D^{20} 1,6185; d_4^{20} 1,1175; *MR* 141,9; вычислено для $C_{30}H_{32}O_2N_2$ *MR* 137,5

Найдено %: C 79,33; 79,19; H 7,21; 7,25; N 5,95; 6,06
$C_{30}H_{32}O_2N_2$. Вычислено %: C 79,61; H 7,13; N 6,19

V. Взаимодействие винилового эфира β-(дифениламино)этанола с бутиловым спиртом

Реакцию проводили по методике, описанной в п. IV. Были взяты: 14,0 г (0,058 г-мол) винилового эфира и 4,4 г (0,059 г-мол) бутанола (т. кип. 115—117°; n_D^{20} 1,3990). Максимальный подъем температуры 38°. В результате разгонки продуктов реакции в вакууме были получены: 2,1 г дибутилацеталя (т. кип. 184—185°; n_D^{15} 1,4110), 5,5 г $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталя [т. кип. 275—280° (2—3 мм); $n_D^{15,5}$ 1,6187 (см. предыдущий опыт)] и 10,1 г продукта, перегоняющегося с разложением при 175—187° (3 мм). Из продуктов разложения выделены: винилбутиловый эфир (т. кип. 92—94°; n_D^{18} 1,4035) и β-(дифениламино)этанол [т. кип. 180—183° (4 мм); n_D^{20} 1,6210].

VI. Взаимодействие винилового эфира β-(дифениламино)этанола с метиловым спиртом

Условия реакции аналогичны синтезу $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталя (п. IV). В колбу загружали 15,9 г (0,066 г-мол) винилового эфира и 4,7 г (0,145 г-мол) очищенного метанола (т. кип. 65°; n_D^{20} 1,3312).

Максимальный подъем температуры при добавлении одной капли конц. соляной кислоты достигал 53°. 18,7 г продукта реакции перегоняли в вакууме. Были выделены: 1,8 г диметилацеталя (т. кип. 63—64°; n_D^{20} 1,3762), 9,2 г $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталя [т. кип. 275—277° (2—3 мм); n_D^{21} 1,6187] и 4,9 г продукта, перегоняющегося с разложением при 170—178° (4 мм); из продуктов разложения был выделен β-(дифениламино)этанол ($n_D^{16,5}$ 1,6235).

VII. Полимеризация винилового эфира β-(дифениламино)этанола

а) Полимеризация под влиянием хлорного железа и концентрированной соляной кислоты. Хлорное железо употребляли в виде 5%-ного раствора в бутаноле. Полимеризацию проводили в трехгорлой колбе с термометром и обратным холодильником. К кипящему в вакууме [163—164° (3,5—4 мм)] виниловому эфиру (23 г) через капилляр прибавляли каплю катализатора и выдерживали эфир при температуре кипения 4 час. Густой темнобордовый продукт реакции растворяли в ацетоне. Из ацетонового раствора метанолом высаживали полимер. Последний многократно промывали метанолом и сушили в вакууме (3—5 мм). Выход и характеристика полимера приведены в табл. 2. Из ацетонометанольного раствора перегонкой в вакууме был выделен исходный виниловый эфир и густой темный продукт с молекулярным весом 448—617 в количестве 22—23%. Этот продукт по данным элементарного анализа отвечал полимеру винилового эфира β-(дифениламино)этанола, который образуется в результате дополнительного нагревания при перегонке.

Найдено %: C 79,72, 79,85; H 7,10; 7,09; N 6,17; 6,08

Таблица 2

№ опыта	Катализатор	Выход полимера в % от теорет.	Количество непрореагировавшего винилового эфира в %	Мол. вес полимера (криоскопически в бензоле)	Элементарный анализ		
					C	H	N
1	Конц. соляная кислота . . .	31,2	38,6	420—460	80,18 80,30	7,40 7,20	5,84 6,23
2	Хлорное железо	29,8	43,0	626	79,86 79,97	7,10 7,11	6,36 6,40

б) Полимеризация под влиянием 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты. Виниловый эфир (15,7 г) нагревали с 2% (от веса эфира) катализатора в стеклянной ампуле при 60° в течение 100 час. непрерывно. Обработка продукта реакции аналогична предыдущим опытам [п. а)]. Было получено 0,4 г густого темножелтого полимера с молекулярным весом 475.

Найдено %: C 79,86; 79,75; H 7,28; 7,18; N 6,44; 6,42

Из ацетонометанольного раствора перегонкой в вакууме выделено 12,5 г исходного винилового эфира, 0,25 г твердого желтого липкого продукта (мол. вес 369) и 1,0 г густого смолистого остатка.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция винилирования β-(дифениламино)этанола.
2. Получены и охарактеризованы виниловый и этиловый эфиры β-(дифениламино)этанола.

3. Найдено, что виниловый эфир β-(дифениламино)этанола реагирует со спиртами в обычных для винилалкиловых эфиров условиях и полимеризуется под влиянием хлорного железа и конц. соляной кислоты, в отличие от других виниловых эфиров этаноламинов.

4. Получен $\beta\beta_1$-(дифениламино)диэтилацеталь.

5. Установлено, что ацетали

$$CH_3CH\begin{cases} OR \\ OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

где R—CH_3 и C_4H_9— нестойкие и при перегонке разлагаются с образованием винилалкилового эфира и β-(дифениламино)этанола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 368.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, 1111.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3, 544.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 146.
5. S. Kanao, J. pharm. Soc. Japan 50, 50 (1930); C. 1930, II, 1696.
6. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and carbon monoxide chemistry, 1949, стр. 89.
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1132 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И 2,2′-АЗОБИСНИТРИЛА ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Известно, что полимеры винилкапролактама обладают гидрофильными свойствами [1], полимеры метилметакрилата — гидрофобными, поэтому представляло интерес изучить совместную полимеризацию указанных мономеров и выяснить влияние последних на свойства образующихся полимерных продуктов.

Относительно участия винилкапролактама в реакциях сополимеризации в литературе приводятся весьма ограниченные сведения. Имеется патентное сообщение, в котором в общем виде указано на сополимеризуемость виниллактамов, в том числе и винилкапролактама с виниллауратом и другими сложными виниловыми эфирами высших жирных кислот (число атомов C не менее 8); в качестве инициатора применялся $\alpha\alpha'$-диизобутиронитрил-1 [2].

В настоящем исследовании изучена совместная полимеризация винилкапролактама и метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии перекиси бензоила и 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты, инициирующих реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму. Ранее отмечалось, что активность мономеров в процессе полимеризации различна в зависимости от того, по какому механизму протекает реакция [3]. Следует отметить, что при одном и том же механизме активность меняется с изменением характера инициатора. Так, например, инициирование перекисью бензоила [4], как и азонитрилом [5], обусловлено распадом их на радикалы (1) и (2), следовательно, в обоих случаях процесс протекает по свободно радикальному механизму:

$$(C_6H_5CO)_2O_2 \rightarrow 2C_6H_5COO-. \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow 2\,\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C^-}} + N_2. \qquad (2)$$

Однако степень активации взятых нами мономеров под влиянием указанных инициаторов различна: установлено, что перекись бензоила практически не полимеризует винилкапролактама, вызывая энергичную полимеризацию метилового эфира метакриловой кислоты, в то же время азонитрил изомасляной кислоты активно полимеризует как тот, так и другой мономер. Несмотря на то что винилкапролактам практически не полимеризуется под влиянием перекиси бензоила, он охотно вступает в совместную полимеризацию с метилметакрилатом в присутствии этого инициатора. Аналогичное явление наблюдалось и ранее на примере совместной полимеризации сложных виниловых и простых эфиров [6]. Процесс в нашем случае можно изобразить следующими уравнениями:

$$C_6H_5COO- + CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OCH_3}{\diagdown\!\!\!\!/\!/}} \rightarrow C_6H_5COOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-C(=O)OCH_3. \quad (3)$$

$$C_6H_5COOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-C(=O)OCH_3 + CH_2=CH-\underset{(CH_2)_5}{N-CO} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5COOCH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{|}{C}H-\underset{(CH_2)_5}{N-CO} \text{ и т. д.} \quad (4)$$

При совместной полимеризации винилкапролактама и метилметакрилата под влиянием азонитрила очевидно имеют место следующие превращения:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}- + CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-C(=O)OCH_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-C(=O)OCH_3. \quad (5)$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-C(=O)OCH_3 + CH_2=CH-\underset{(CH_2)_5}{N-CO} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-CH_2-$$

$$-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{|}{C}H-\underset{(CH_2)_5}{N-CO}. \quad (6)$$

Опыты по сополимеризации винилкапролактама и метилметакрилата проводились нами при разных соотношениях компонентов в исходной смеси, что позволило установить основные закономерности и характер процесса для взятой пары мономеров. В табл. 1 и 2 приводятся выход и состав образующихся полимерных продуктов.

Таблица 1

Выход и состав сополимеров, полученных из винилкапролактама (вкл) и метилметакрилата (мма) (катализатор — перекись бензоила)

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %		Выход сополимеров в %	$\eta_{отн}$*	Содержание N в сополимере в %	Молярный состав звеньев в сополимере в %	
	мма	вкл.				мма	вкл
1	100	—	94,2	—	—	100	—
1а	96	4	93,6	2,268	Следы	Не вычислялся	
2	75	25	75,8	2,288	1,95	85,23	14,73
3	50	50	53,6	2,880	2,28	82,6	17,4
4	25	75	25,8	1,807	4,27	65,8	34,2
5	5	95	9,6	1,234	6,55	42,6	57,4
6	—	100	—	—	—	—	—

* Вязкость измерялась для бензольных растворов, содержащих 1 г полимера в 100 мл бензола.

Из табл. 1 видно, что при сополимеризации в присутствии перекиси бензоила с ростом количества винилкапролактама в мономерной смеси выход сополимеров падает, а содержание в них звеньев винилкапролактама увеличивается. Вязкость полученных полимеров с обогащением звеньями винилкапролактама сначала немного возрастает, затем уменьшается. Наличие азота во всех образцах однозначно указывает на то, что процесс сополимеризации действительно имеет место, так как азотсодержащий мономер (винилкапролактам) в этих условиях практически не полимеризуется. Один из наиболее характерных образцов (опыт № 4, табл. 1) был подвергнут селективному растворению (в спирте и воде); при этом взятый сополимер полностью растворялся в спирте, что указывает на отсутствие в нем чистого полимера метилметакрилата; с другой стороны, исследуемый образец не растворялся в воде, что свидетельствует об отсутствии в нем водорастворимого полимера винилкапролактама. Следовательно, продукт № 4 представлял собой сополимер метилметакрилата и винилкапролактама без примеси полимеров исходных мономеров в ощутимых количествах.

Таблица 2

Выход и свойства сополимеров (катализатор — азонитрил изомасляной кислоты)

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %		Выход сополимеров в %	$\eta_{отн}$ *	Содержание N в сополимере, в %	Молярный состав звеньев в %	
	мма	вкл				мма	вкл
8	100	0	94,2	—	—	100	—
8а	95	5	98,0	1,771	Следы		Не вычислялся
9	75	25	80,1	1,970	1,95	85,7	14,3
10	50	50	77,0	2,158	4,06	67,1	32,9
11	25	75	60,0	1,536	6,69	40,75	59,25
12	5	95	76,4	1,274	7,87	27,6	72,4
14	0	100	79,6	1,172	9,72	—	100

* Вязкость измерялась для бензольных растворов, свдержащих 1 г полимера на 100 мл бензола.

В табл. 2 приведены основные результаты по сополимеризации винилкапролактама и метилметакрилата в присутствии азонитрила. В этом случае свойства сополимеров изменяются в том же направлении, что и в опытах с перекисью бензоила; выход продукта подчиняется несколько иным закономерностям.

С целью доказательства наличия сополимеров (а не смеси двух полимеров) было изучено отношение синтезированных продуктов к некоторым растворителям (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что характер растворимости исследуемых сополимеров отличается от растворимости соответствующих полимеров. С ростом содержания звеньев винилкапролактама в сополимерах их способность растворяться в бензоле, спирте и воде увеличивается. Следует заметить, что нет полного повторения в характере растворимости отдельных образцов, близких по составу, однако различие в растворимости таких продуктов проявляется не слишком резко. Указанное свойство необходимо иметь в виду при выводе заключения о составе сополимеров лишь на основании результатов селективного растворения.

В табл. 5 и 6 представлены материалы по фракционированию отдельных образцов, откуда видно, что полученные сополимеры неоднородны по составу: фракции с содержанием азота менее 5% теряют

Таблица 3

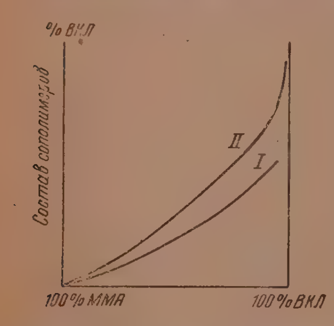
Растворимость сополимеров винилкапролактама и метилметакрилата, полученных в присутствии азонитрила изомасляной кислоты

Наименование полимера	Состав сополимера в мол. %		Растворители*				
	мма	вкл	ацетон	диэтиловый эфир	бензол	этиловый спирт	вода
Полимер мма	100	—	+	—	—	—	—
Сополимер 8а	Не вычислен		+	—	⊥	⊤	—
Сополимер 9	85,7	14,3	+	—	⊥	⊤	—
Сополимер 10	67,1	32,9	+	—	+	⊤	⊤
Сополимер 11	40,75	59,25	+	—	+	⊤	⊤
Сополимер 12	27,6	72,4	+	—	+	+	⊤
Полимер вкл.	—	100	+	—	+	+	+

* + растворим; ⊥ трудно растворим; — нерастворим; Г растворим частично.

способность растворяться в воде, но еще растворяются в спирте; соп лимеры, содержащие менее 3% азота, в спирте не растворяютс

Приведенные данные свидетельствуют о наличии процесса совместно полимеризации винилкапролактама и метилового эфира метакрилово кислоты как в присутствии перекиси бен зоила, так и азонитрила изомасляной ки слоты; образования собственно полимеро исходных мономеров нами не наблюдалос В обоих случаях состав сополимеров зави сит от соотношения мономеров в исходно смеси, причем сополимеры беднее винилк пролактамом, чем мономерная смесь. Э различие в составах более заметно на с полимерах, полученных в присутствии пер киси бензоила (см. рисунок). Выход сополи меров в равных условиях также уменьшаетс при инициировании перекисью бензоила п сравнению с процессом, инициируемым аз нитрилом. Полученные результаты подтвер ждают положение о том, что интенсивност совместной полимеризации, как и поли меризации отдельных мономеров, зависит не только от механизма реа ции, но и от характера взятого инициатора. Изученная реакция позв ляет, с одной стороны, установить соотношение между реакционной сп собностью винилкапролактама и метилового эфира метакриловой кислот с другой — дает возможность синтезировать новые высокомолекулярны соединения с интересными свойствами.



Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси: *I*—с перекисью бензоила; *II*—с азонитрилом

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества применялись свежеперегнанные и характериз вались следующими показателями: метиловый эфир метакриловой кисл ты — т. кип. 100,5°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,9361; винилкапролактам — т. ки 94—95° (4 мм); n_D^{20} 1,5135; перекись бензоила два раза переосаждалас метанолом из хлороформенного раствора. Азонитрил изомасляной кисл ты дважды перекристаллизовывался из метанола.

Полимеризация проводилась в ампулах при т. кип. 60±1° в присутствии 0,2% инициатора. Исходные мономеры брались в различных молярных соотношениях (общее количество смеси 5 г). Реакция проводилась непрерывно до получения твердых или высоковязких продуктов (с перекисью бензоила 72 час., с азонитрилом 48 час.). По окончании реакции ампулы охлаждались до 0°. В этих же условиях ставились контрольные опыты по полимеризации исходных мономеров. Полученные полимерные продукты растворялись в бензоле или ацетоне, осаждались диэтиловым эфиром, промывались многократно осадителем до отсутствия реакции на кратные связи. После отделения осадителя методом декантации полимеры подвергались сушке до постоянного веса в вакууме при 5—6 мм при т. кип. 55—60° и анализировались на содержание азота *. Растворы, полученные после осаждения сополимеров, подвергались фракционированию, в результате чего определялось количество непрореагировавших мономеров.

Сополимеризация в присутствии перекиси бензоила

Сополимеризация проводилась по описанной выше методике. Баланс продуктов реакции сведен в табл. 4, характеристика — в табл. 1.

Таблица 4

№ опыта	Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Вес сополимера* в г	Выделено винилкапролактама в г	Вес неперегоняющегося остатка в г
	мма	вкл			
1а	95	5	4,7	—	0,1
2	75	25	3,79	0,8	—
3	50	50	2,68	1,6	0,2
4	25	75	1,30	2,0	0,8
5	5	95	0,48	2,38	1,50
6	—	100	Нет	4,7**	—

* Исходное количество смеси мономеров 5 г.
** При повторной перегонке образца № 6 получено 4,2 г чистого винилкапролактама и 0,4 г смолистого остатка.

Таблица 5

Фракционирование сополимеров путем растворения в воде

№ образца	Состав нефракц. сополимера в мол. %		Взято для фракцион. в г	Содержание N в нефракц. сополимере в %	Экстрагировано водой		Нерастворимый остаток	
	мма	вкл			в г	содержание N в %	в г	содержание N в %
9	85,7	14,3	1,0741	1,95 1,94	Нет	—	1,010	Не определен
11	40,75	59,25	1,0676	6,69 6,76	0,4430	7,43 7,38	0,5257	4,42 4,57
12	27,6	72,4	0,5818	7,87 7,83	0,4520	7,48 7,71	0,080	4,34

* Все анализы выполнены в Лаборатории микроанализа ИОХ АН СССР сотрудниками Савватеевой, Шакуровой, Самохотовой, за что выражаем им свою благодарность.

Навеска сополимера № 4 экстрагировалась многократно водой, отделялась от воды и сушилась в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. До экстракции — вес сополимера 0,6462 г, содержание азота 4,31; 4,20%. После экстракции вес 0,6352 г, % азота 4,27; 4,18.

Сополимеризация в присутствии 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты

Результаты опытов представлены в табл. 2. Данные по фракционированию см. табл. 5 и 6.

Таблица 6

Фракционирование сополимеров путем растворения в спирте

№ образца	Состав нефракц. сополимера в мол. %		Взято для фракцион. в г	Содержание N в нефракц. сополимере в %	Экстрагировано спиртом		Нерастворимый остаток	
	мма	вкл			в г	содержание N в %	в г	содержание N в %
9	85,7	14,3	1,72	1,95 1,94	1,175	2,22 2,33	0,3359	1,05 1,06
10	67,1	32,9	2,15	4,06 4,03	1,759	3,97 3,83	0,2928	1,84 1,81
12	27,6	72,4	2,0	7,87 7,83	1,835	8,20 7,97	Нет	—

ВЫВОДЫ

1. Изучена совместная полимеризация винилкапролактама и метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии перекиси бензоила и 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты.
2. Полученные сополимеры охарактеризованы по элементарному составу, вязкости и растворимости.
3. Показано, что выход и состав сополимеров зависят от соотношения компонентов в мономерной смеси.
4. На основании селективного растворения установлено, что сополимеры неоднородны по составу. Полимеры исходных мономеров не обнаружены.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 682; М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 690.
2. J. H. Werntz, Ам. пат. 2497705 (1950); С. 1951, I, 401.
3. М. Ф. Шостаковский и сотр., Сб. «Высокомолекулярные соединения» № 12, 56 (1952).
4. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, В. А. Нетерман, ЖОХ 23, 55 (1953).
5. C. G. Overberger, M. T. O' Shaughnessy, H. Shalit, J. Am. Chem. Soc. 71, 2661 (1949).
6. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1048.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 79. О ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАЛЬДЕГИДОВ И ДИКЕТОНОВ С ДИАМИНАМИ И ГЛИКОЛЯМИ

Диальдегиды, дикетоны и кетонокислоты характеризуются наличием в их молекуле весьма реакционноспособной карбонильной группы, которая легко вступает в реакцию с аминами, спиртами и другими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода. Способность таких карбонилсодержащих соединений, как альдегиды, к этим реакциям давно уже нашла практическое применение для получения искусственных смол, примером чего могут являться трехмерные продукты конденсации формальдегида с фенолами, анилином, мочевиной и другими веществами. Исследованию этих реакций посвящена многочисленная научная литература [1]. Применение же карбонилсодержащих соединений для получения линейных полимеров до сих пор практически не исследовано, за исключением нескольких работ, на которых мы вкратце остановимся. С целью получения линейных полимеров Коршак и Пожильцова [2] исследовали реакцию 4,4′-дифенилендигидразина с ацетилацетоном, диацетилом и терефталевым альдегидом и получили первые представители класса полигидразонов; при этом они показали, что молекулярный вес образующихся полигидразонов уменьшается при наличии избытка одного из исходных веществ. Эрленмейер и Бюхлер [3] получили линейные полимеры тиазола при поликонденсации дитиоамидов адипиновой, азелаиновой и щавелевой кислот с такими дикетонами, как 1,4-дибромбутандион-2,3, или 1,8-дихлороктандион-2,7 или же 1,11-дихлордодекандион-2,10. Крессиг и Гребер [4] получили продукты конденсации терефталевого альдегида и различных диаминов типа $NH_2(CH_2)_n—X—(CH_2)_nNH_2$, где $X = O$, NH, которые они считают циклическими веществами, имеющими в кольце от 26 до 30 атомов, не приводя никаких доказательств в пользу этой точки зрения. Франке и Гигерл [5], а вслед за ними и Карозерс [6] показали, что при реакции альдегидов с гликолями образуются полиацетали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящего исследования являлось проведение реакции различных бифункциональных карбонилсодержащих соединений с диаминами и гликолями с целью выяснения возможности получения полимеров с линейными молекулами. Для этого были проведены реакции гексаметилендиамина с такими карбонилсодержащими соединениями, как диацетил, ацетилацетон, пировиноградная кислота и терефталевый диальдегид, а также реакции последнего соединения с этиленгликолем и гексаметиленгликолем. Полученные продукты охарактеризованы.

Реакция между гексаметилендиамином и указанными выше карбонилсодержащими соединениями проводилась при соотношении исходных компонентов, равном 1 : 1, в атмосфере чистого азота при нагревании.

Нагревание проводилось после смешения исходных веществ, которые иногда реагируют на холоду с разогреванием, и поэтому требуется на первых порах даже некоторое охлаждние. Смесь исходных веществ нагревали, постепенно повышая температуру до 180° в случае терефталевого диальдегида и до 110° — у остальных соединений. Продолжительность нагревания достигала 11—20 час. После этого ток азота выключался и реакционная смесь нагревалась еще 8—15 час. в вакууме при давлении 1—2 мм рт. ст. Свойства полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование второго компонента	Свойства продуктов реакции				Внешний вид и растворимость
	т. пл. в °С	элементарный анализ в %			
		C	H	N	
Терефталевый диальдегид	188—192	76,50 76,58	8,49 8,65	10,23 10,12	Прозрачное, красноватого цвета твердое вещество. В органич. растворителях не растворяется
Диацетил	Не плавится	72,31 72,12	10,11 10,16	13,68 13,44	Твердое темного цвета вещество, растворимое в смеси спирта с хлороформом
Ацетилацетон	Вазелиноподобный	67,69 67,70	10,59 10,56	14,31 14,43	Густая вязкая красноватая масса
Пировиноградная кислота	76—85	59,22 59,43	9,40 9,53	12,73 12,76	Твердое темное вещество, растворимое в смеси спирта с хлороформом

Реакция между гексаметилендиамином и указанными в табл. 1 карбонилсодержащими соединениями приводит к образованию полимеров, которые в зависимости от природы исходных веществ представляют либо твердые, либо жидкие продукты. Если расположить исходные вещества в порядке повышения температуры плавления образующихся полимеров, то получится следующий ряд: ацетилацетон, пировиноградная кислота, диацетил.

В соответствии с изменением температуры плавления происходит изменение растворимости полученных продуктов. Продукт конденсации ацетилацетона обладает значительно лучшей растворимостью в смеси спирта с хлороформом, чем продукты, полученные из диацетила или пировиноградной кислоты. Здесь можно отчетливо видеть влияние метиленовой группы, разделяющей два карбонила, что приводит к понижению температуры плавления и повышению растворимости, наблюдающимся у продукта, полученного из ацетилацетона.

Продукт конденсации гексаметилендиамина с терефталевым диальдегидом, полученный без применения вакуума, еще способен растворяться в крезоле; но после нагревания в вакууме он становится не растворимым во всех органических растворителях и растворяется лишь в разбавленной соляной кислоте, очевидно, подвергаясь при этом деструкции.

Строение полученных нами продуктов специально не определялось, однако на основании данных элементарного анализа можно полагать, что они представляют вещества, образовавшиеся в результате реакции аминогрупп гексаметилендиамина с карбонильными группами второго компонента. Как известно, первым этапом реакции альдегидов или кетонов с аминами или амидами является образование гидроксилсодержащих продуктов конденсации по схеме:

$$RCH=O + H_2NR' \rightarrow RCH(OH)NHR'$$

При нагревании, а иногда и на холоду, полученный продукт отщепляет воду, образуя ненасыщенное соединение по схеме:

$$RCH(OH)NHR' \rightarrow H_2O + RCHNR'$$

Определение углерода, водорода и азота в полученных нами продуктах показало, что они являются веществами второго типа, образовавшимися в результате отщепления воды. Полученные продукты представляют низкомолекулярные вещества. Так, продукт конденсации терефталевого диальдегида с гексаметилендиамином имеет молекулярный вес, лежащий между 600 и 800, и следующее вероятное строение:

$$O = HCC_6H_4CH = [= NH(CH_2)_6NH = CHC_6H_4CH =]_x = O$$

где x — лежит между 2 и 3; вероятнее всего полученный продукт представляет смесь молекул, имеющих коэффициент полимеризации 2 и 3. В табл. 2 приведено содержание углерода, водорода и азота, вычисленное в зависимости от коэффициента полимеризации.

Таблица 2

Эмпирическая формула	Коэффициент полимеризации	Содержание в %		
		C	H	N
$C_{22}H_{26}O_2N_2$	1	75,43	7,43	8,00
$C_{36}H_{46}O_2N_4$	2	76,49	8,07	9,82
$C_{50}H_{66}O_2N_6$	3	76,73	8,44	10,74
Найдено	—	76,50	8,49	10,23
»	—	76,58	8,65	10,12

Гексаметилендиамин вследствие своей высокой летучести теряется в процессе реакции в большей степени, чем альдегид, этим и объясняется то обстоятельство, что концевыми группами являются остатки альдегида вследствие их преобладания.

В свете предложенного строения продуктов конденсации нельзя не остановиться на работе Крессига и Гребера [4], которые приписывают веществам, образующимся при конденсации терефталевого диальдегида с ω, ω-диаминодипропиловым эфиром, циклическое строение (30-звенное кольцо). Невозможность образования подобных циклов в результате конденсации совершенно ясна из стереохимических соображений, тем более, что никаких экспериментальных доказательств предполагаемого строения указанные авторы в своей статье не привели.

Строение продукта конденсации гексаметилендиамина с пировиноградной кислотой можно выразить аналогичной формулой:

$$CH_3COCO - [- NH(CH_2)_6NH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO -]_x - OH$$

где $x = 2$, как это легко увидеть, сравнив анализ полученного вещества с данными, вычисленными для указанной выше формулы:

Найдено %: C 59,22; 59,43; H 9,40; 9,53; N 12,73; 12,76
$C_{21}H_{38}O_5N_4$. Вычислено %: C 59,15; H 8,92; N 13,14

В случае диацетила и ацетилацетона полученные продукты по своему составу отклоняются от вычисленных данных по содержанию азота, что нельзя не связать с большой летучестью исходных веществ и их склон-

ностью к окислению, особенно легко проявляющихся во время их длительного нагревания. Несомненно, однако, что и в этих случаях образовавшиеся продукты имели небольшой молекулярный вес и аналогичное строение.

Иной результат был получен при реакции терефталевого диальдегида с гликолями. В результате реакции терефталевого диальдегида с этиленгликолем образования высокомолекулярного продукта не происходит. Эта реакция приводит к получению циклического диацеталя терефталевого диальдегида и этиленгликоля:

$$\begin{matrix} CH_2-O & & & & O-CH_2 \\ | & \rangle CH & \langle C_6H_4 \rangle & CH\langle & | \\ CH_2-O & & & & O-CH_2 \end{matrix}$$

Полученный диацеталь представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при температуре 79—80°.

В этом случае, как и во всех других, где может образоваться пяти- или шестичленное кольцо, наряду с линейным полимером, получает преобладающее значение первое направление, приводящее к образованию циклического продукта, которым и является полученный нами диацеталь терефталевого диальдегида. Реакция терефталевого диальдегида с гексаметиленгликолем привела к получению трехмерного полиацеталя. Полученный продукт представлял эластичную резиноподобную массу, не растворимую в органических растворителях. Растворение наблюдалось лишь в крезоле, очевидно, вследствие деструкции трехмера, так как полученные растворы не имели заметной вязкости.

Образование трехмерного полиацеталя становится понятным, если учесть, что реакция гликолей с моноальдегидами приводит к получению линейных полимерных полиацеталей, как это показали Франк и Гигерл [5], а также Карозерс [6]. Поскольку терефталевый диальдегид содержит две альдегидные группы, то в результате реакции с гексаметиленгликолем образуется трехмерная сетка, в которой фениленовые группы играют роль мостиков, связывающих отдельные полиацетальные цепи по следующей схеме:

$$\begin{matrix} & & & & \vdots & & & & \\ & & & & | & & & & \\ \cdots-O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O-\cdots \\ & | & & & & | & & \\ & C_6H_4 & & & & C_6H_4 & & \\ & | & & & & | & & \\ \cdots-O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O- & CH & -O(CH_2)_6O-\cdots \\ & & & | & & & & \\ & & & C_6H_4 & & & & \\ & & & | & & & & \\ & & & \vdots & & & & \end{matrix}$$

С целью повышения растворимости была сделана попытка модифицирования полиацеталя, для чего в реакционную массу добавлялся н. октиловый спирт и после этого производилось нагревание. Однако эта попытка не привела к успеху, так как был получен такой же нерастворимый продукт, как и в отсутствие одноатомного спирта.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при реакции гексаметилендиамина с терефталевым диальдегидом, диацетилом, ацетилацетоном или пировиноградной кислотой происходит образование продуктов конденсации, построенных по одному типу.

2. Найдено, что при реакции терефталевого диальдегида с этиленгликолем образуется циклический диацеталь, в то время как реакция с гексаметиленгликолем приводит к образованию трехмерного полиацеталя.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии. I. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 536 и сл.
2. В. В. Коршак и Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 412.
3. H. Erlenmeyer, W. Büchler, Helv. Chim. Acta 29, 1924 (1946).
4. H. Krässig, G Greber, Macromol. Chem. 11, 231 (1953).
5. A. Franke, E. Gigerl, Monatsh. 49, 8 (1928).
6. W. H. Carothers, Chem. Rev. 8, 353 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 80. ОБ ОДНОМ ИЗ СЛУЧАЕВ МИГРАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Миграционная полимеризация представляет один из видов полимеризационных процессов, характеризующийся наличием перехода атома водорода в каждом элементарном акте реакции [1]. К числу превращений этого, еще очень мало исследованного типа полимеризационных реакций, относится совместная полимеризация диизоцианатов с гликолями [1], а также сополимеризация таких диолефинов, как диаллил, 2,6-диаллилфенилацетат, диаллилкарбинол и дибензальацетон с различными дитиолами [2].

С этой точки зрения представляла интерес реакция присоединения спиртов или аминов к двойной связи различных акриловых и метакриловых производных. Известно, что акрилонитрил [3], акриловая кислота [4] и эфиры метакриловой кислоты [5] очень легко присоединяют по двойной углерод-углеродной связи спирты, меркаптаны, амины и другие соединения, имеющие подвижные атомы водорода, образуя продукты присоединения, являющиеся производными β-замещенной пропионовой кислоты по схеме:

$$ROH + CH_2 = CHCOOR' \rightarrow RO - CH_2CH_2COOR'.$$

В этой статье излагаются результаты предварительных опытов, в которых выяснялась возможность получения полимеров путем присоединения гликолей, диаминов или аминоспиртов к диакриловым или диметакриловым эфирам гликолей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами являлись диакрилат этиленгликоля, диметакрилат этиленгликоля и диметакрилат гексаметиленгликоля, которые были получены нагреванием соответствующих кислот и гликолей в присутствии серной кислоты и бензола с добавкой ингибитора (гидрохинон). К указанным эфирам акриловой и метакриловой кислот производилось присоединение гексаметилендиамина, этиленгликоля и 1,2-диаминопропанола-2.

Методика проведения опытов

Исходные вещества помещались в стеклянные ампулы и последние освобождались от воздуха многократным промыванием чистым азотом с последующей откачкой в вакууме, после чего ампулы запаивались. Запаянные ампулы помещались в термостат, в котором обеспечивалось поддержание температуры в нужном интервале. В каждую ампулу добавлялся ингибитор, в качестве которого применялись гидрохинон или динитробензол. Прибавление ингибиторов производилось с целью препятствовать протеканию процесса радикальной полимеризации. В каждой серии опытов ставился глухой опыт. В этом случае в ампулу помещали

только диакриловый или соответственно диметакриловый эфир и ингибитор. Во всех случаях полимеризации в глухом опыте не наблюдалось и поэтому образование полимера в остальных реакционных ампулах являлось результатом протекания миграционной, а не радикальной полимеризации.

Сополимеризация с гексаметилендиамином

Опыты по сополимеризации гексаметилендиамина с диметакрилатом этиленгликоля, диакрилатом этиленгликоля и диметакрилатом гексаметиленгликоля проводились при температурах 50, 110 и 150° при соотношении исходных веществ 1 : 1 и 1 : 0,5 (акрилового эфира к гексаметилендиамину в молях) и при различной продолжительности опыта (от нескольких часов до 80 час.).

Продукты, полученные при 50° и продолжительности нагревания до 80 час., представляют собой прозрачные, бесцветные, пластичные вещества, хорошо растворимые в уксусной кислоте, смеси спирта с хлороформом. Продукты, полученные при 110°, растворимы лишь в том случае, если реакция проводилась при нагревании в течение 9 час. Более продолжительное нагревание приводило к образованию уже нерастворимых, прозрачных бесцветных веществ. Были растворимы продукты, полученные при 150°, лишь при трехчасовом нагревании; более продолжительное нагревание приводило к образованию нерастворимых веществ. Следует отметить, что реакция протекает быстрее с диакрилатом этиленгликоля, чем с диметакрилатом.

Продукт, полученный в результате реакции гексаметилендиамина с диметакрилатом этиленгликоля при температуре 150°, соотношении исходных веществ 1 : 1 и продолжительности нагревания 17 час., был промыт спиртом, водой, эфиром и высушен. Полученный продукт представлял твердый порошок, не растворимый в органических растворителях, элементарный состав которого следующий (в %): C 60,42; 60,38; H 9,68; 9,74; N 9,40; 9,41.

Линейный продукт реакции совместной полимеризации гексаметилендиамина с диметакрилатом этиленгликоля, образующийся по реакции

$$x\,CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_2OOCC(CH_3) = CH_2 + xH_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [-CH_2 - CH(CH_3)COO\,(CH_2)_2OOCCH(CH_3)CH_2 - NH(CH_2)_6NH-]_x,$$

имеет состав (в %): C 61,11; H 9,55; N 8,91. Несколько повышенное содержание углерода следует отнести за счет того, что подвергавшийся анализу продукт являлся трехмером и имел повышенное количество остатков диметакрилата этиленгликоля в своем составе.

Образование растворимых полимеров на первых этапах реакции и переход их в трехмеры при дальнейшем нагревании указывают на то, что сначала в реакцию вступает лишь один атом водорода аминогруппы, а на последнем этапе реакции используется и второй атом водорода.

Сополимеризация с этиленгликолем

Опыты по сополимеризации этиленгликоля с диметакрилатом этиленгликоля и с диакрилатом этиленгликоля проводились при температуре 50 или 110° в присутствии гликолята натрия в качестве катализатора реакции, взятого в количестве 2,5 или 5% от веса этиленгликоля. Продолжительность реакции достигала 140 час.

В результате реакции были получены прозрачные жидкие продукты, хорошо растворимые в уксусной кислоте, смеси спирта с хлороформом. Продукт реакции диметакрилата этиленгликоля с этиленгликолем, полученный при нагревании исходных продуктов, взятых в соотношении 1 : 1,

в продолжение 100 час. в присутствии 2,5% гликолята натрия, был обработан водой для удаления катализатора, затем серным эфиром и после тщательного высушивания был подвергнут анализу. Содержание углерода и водорода в нем было следующим (в %): С 55,48; 55, 70; Н 7,02; 6,97.

Ожидаемый полимер должен иметь следующее строение:

$$(-OCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)COOCH_2CH_2OOCCH(CH_3)CH_2-)_x.$$

Содержание углерода и водорода в нем должно быть следующим (в %): С 55,37; Н 7,69. Как видно из сопоставления найденного и вычисленного содержания углерода и водорода, полученный нами полимер представляет сополимер этиленгликоля и диметакрилата этиленгликоля приведенного строения.

Один из продуктов, полученных в результате реакции диакрилата этиленгликоля с этиленгликолем после аналогичной очистки, был подвергнут анализу, в результате которого было найдено следующее содержание углерода и водорода (в %): С 51,68; 51,63; Н 6,66; 6,45. Для ожидаемого полимера $(-OCH_2CH_2OCH_2CH_2COOCH_2CH_2OOCCH_2CH_2-)_x$ содержание углерода и водорода вычислено следующее (в %): С 51,72; Н 6,89. Для сополимера этиленгликоля и диакрилата этиленгликоля найденное и вычисленное содержания углерода и водорода совпадают достаточно хорошо.

Сополимеризация с 1,3-диаминопропанолом-2

Опыты по сополимеризации 1,3-диаминопропанола-2 с диметакрилатом и с диакрилатом этиленгликоля проводились при различных соотношениях исходных веществ (от 1 : 1 до 2 : 5) при температуре 110° и продолжительности нагревания 30 час. (из них 13 час. в вакууме). В отдельных опытах применялись в качестве катализатора добавки 2,5%-ного натриевого алкоголята 1,3-диаминопропанола-2. Во всех случаях наблюдалось образование прозрачных, слегка окрашенных в зеленоватый или желтоватый цвет, твердых, несколько эластичных продуктов, которые не растворялись в органических растворителях. Наиболее твердые продукты были получены при соотношении исходных веществ, равном 1 : 1.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что эфиры акриловой или метакриловой кислот с этиленгликолем и гексаметиленгликолем способны вступать в реакцию совместной полимеризации с диаминами, гликолями и аминоспиртами. В результате этой реакции образуются линейные или трехмерные вещества, представляющие полиэфиры, в цепи которых содержатся простые эфирные или аминные группы, чередующиеся со сложноэфирными. Полимеры такого типа были ранее неизвестны; их можно получить также и путем реакции поликонденсации этиленгликоля или гексаметиленгликоля с дикарбоновыми кислотами, содержащими в цепи простые эфирные или аминные группировки.

Реакция совместной полимеризации эфиров акриловой или матакриловой кислот с гликолями представляет тип полимеризационных процессов, имеющий большое сходство с реакциями совместной полимеризации гликолей с диизоцианатами. Этот тип реакций характеризуется наличием перехода атома водорода при каждом реакционном акте. Поэтому целесообразно обозначать этот тип реакций термином «миграционная сополимеризация», как это было предложено одним из нас совместно с Грибовой [6].

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция гексаметилендиамина с диметакрилатами этиленгликоля и гексаметиленгликоля и с диакрилатом этиленгликоля

2. Исследована реакция диакрилата и диметакрилата этиленгликоля с этиленгликолем и с 1,3-диаминопропанолом-2.

3. Найдено, что при реакции гликолевых эфиров акриловой или метакриловой кислоты с гликолями, диаминами или аминоспиртами происходит образование сополимеров, протекающее по механизму миграционной сополимеризации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак., Методы высокомолекулярной органической химии, т. I. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 9, 323.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, ДАН 82, 397 (1952).
3. H. A. Bruson, T. W. Riener, J. Am. Chem. Soc. 65, 23 (1943).
4. T. Prudie, W. Marschall, Soc., 59, 474.
5. C. A. Weisel, R. B. Taylor, H. S. Mosker, F. C. Whitmor, J. Am. Chem. Soc. 67, 1071 (1945).
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 550.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 81. О СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛУТАРОВУЮ ИЛИ ПИМЕЛИНОВУЮ КИСЛОТЫ

Ранее нами были описаны смешанные полиамиды, полученные в результате поликонденсации гексаметилендиамина со смесью двух дикарбоновых кислот, взятых в различных соотношениях [1]. Исследованию подвергались смешанные полиамиды, содержавшие янтарную, адипиновую, пробковую, азелаиновую и себациновую кислоты. Большинство исследованных кислот имело четное число атомов углерода в молекуле, и только одна азелаиновая кислота имела нечетное число их. Поэтому полученные результаты не позволили достаточно ясно показать, как влияет на свойства образующихся полиамидов четное или нечетное количество атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты.

С целью более детального исследования вопроса о влиянии дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле на свойства смешанных полиамидов нами были получены системы смешанных полиамидов, содержащих глутаровую или пимелиновую кислоты и включающих, кроме этого, одну из таких дикарбоновых кислот, как адипиновая, азелаиновая или себациновая в различных соотношениях.

Методики проведения опытов поликонденсации и исследования полученных продуктов применялись такие же, как и описанные в предыдущих сообщениях [1, 2]. Исходные дикарбоновые кислоты имели следующие константы: глутаровая кислота плавилась при температуре 97—98° (в литературе указана т. пл. 97 и 98°) [3], а пимелиновая кислота плавилась при температуре 104—105° (в литературе указана т. пл. 105—105,5°) [4]. Соли гексаметилендиамина с глутаровой и пимелиновой кислотами были получены по описанной ранее методике [1] и имели следующие константы: гексаметилендиаминглутарат плавился при температуре 150°, а гексаметилендиаминпимелинат плавился при температуре 161—162°. Остальные дикарбоновые кислоты и их соли с гексаметилендиамином имели константы, указанные ранее [1].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами смешанные полиамиды представляют собой белые непрозрачные роговидные вещества, которые из расплава легко образуют волокна, обладающие способностью вытягиваться в холодном состоянии. В этиловом спирте полученные полиамиды растворяются очень мало. Изменение температур плавления полученных полиамидов в зависимости от состава показано в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, полиамиды, содержащие в качестве одного из исходных компонентов глутаровую или пимелиновую кислоту, имеют температуры плавления, изменяющиеся в зависимости от состава. Изменение температур плавления в этих системах происходит через минимум так же, как и в других, ранее исследованных нами системах [1, 2].

Таблица 1

Температуры плавления смешанных полиамидов в °C

Соотношение исходн. веществ **	Наименование исходных веществ					
	АГ* / ГлГ	АзГ / ГлГ	СГ / ГлГ	АГ / ПмГ	АзГ / ПмГ	СГ / ПмГ
1,0/0,0	250—252	205—208	210—212	250—252	205—208	210—212
0,8/0,2	240—241	199—200	202—205	244—246	197—199	205—208
0,6/0,4	220—222	176—178	195—197	221—222	186—188	193—195
0,4/0,6	200—202	188—189	180—183	200—202	191—192	188—189
0,2/0,8	220—221	214—215	185—187	204—206	205—209	203—205
0,0/1,0	240—241	240—241	240—241	220—225	220—225	220—225

* Сокращения обозначают: А — адипиновая кислота; Аз — азелаиновая кислота; С — себациновая кислота; Гл — глутаровая кислота; Пм — пимелиновая кислота; Г — гексаметилендиамин.

** Соотношения указаны в молярных долях. В числителе и знаменателе соответственно указаны те же соли, которые находятся в числителе и знаменателе в графе «Наименование исходных веществ».

На фиг. 1 и 2 показано графически изменение температур плавления в зависимости от содержания исходных веществ.

Продукты с наиболее низкой температурой плавления содержат в этом случае 0,6 мол. кислоты с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Низкие температуры плавления в случае полиамидов из нечетных дикарбоновых кислот объясняются тем, что не все амидные группы, находящиеся в цепи макромолекулы, способны вступать во взаимодействие с амидными группами соседних цепей с образованием водородных связей. Это обстоятельство, отмеченное Хиллом и Уокером [5], было подробно рассмотрено нами в предыдущем сообщении и при этом было показано как влияние четного и нечетного количества атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты, так и значение такого фактора, как длина цепи дикарбоновой кислоты или диамина, а также аминокислоты.

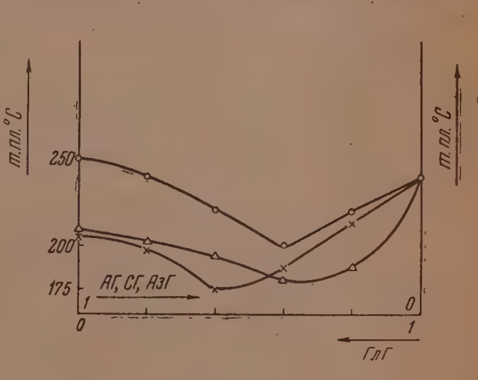


Рис. 1

Оказалось, что с увеличением длины цепи дикарбоновой кислоты или диамина, так же как и аминокислоты, увеличиваются возможности образования водородных связей между амидными группами различных макромолекул. Так, в случае полипентаметиленпимеленамида $[-NH(CH_2)_5NH-CO(CH_2)_5CO-]_x$ только 50,21% амидных групп оказываются способными вступить в водородные связи с соседними макромолекулами, в то время как у полипентаметиленундекандикарбонамида $[-NH(CH_2)_5NH-CO(CH_2)_{11}CO-]_x$ число амидных групп, связанных водородными связями, возрастает до 75,32% [6]. Таким образом, удлинение молекулы исходных веществ, т. е. звена макромолекулы, приводит к тому, что облегчается образование водородных связей между амидными группами. Поэтому можно ожидать, что при достаточно большой длине

звена даже полиамиды из нечетного диамина и нечетной дикарбоновой кислоты смогут образовать водородные связи между всеми амидными группами и будет наблюдаться полное соответствие между вычисленными по предложенной нами формуле [7]

$$y = 7x + 110,$$

(где y — температура плавления полиамида; x — количество водородных связей в процентах) и найденными на опыте температурами плавления полиамидов.

При рассмотрении фиг. 1 и 2 бросается в глаза то обстоятельство, что в системах, содержащих глутаровую кислоту, минимальная температура плавления в системе АГ — ГлГ равняется температуре плавления в системе АГ—ПмГ, хотя, вследствие разницы в длине цепи глутаровой и пимелиновой кислот, можно было бы ожидать различия между ними. Сравнение температур плавления систем АзГ — ГлГ и АзГ — ПмГ, а также систем СГ — ГлГ и СГ — ПмГ показывает, что и в этих случаях мы имеем более низкие значения минимальных температур у систем, содержащих глутаровую, а не пимелиновую кислоту, хотя по аналогии с предыдущими данными можно было бы ожидать обратного отношения.

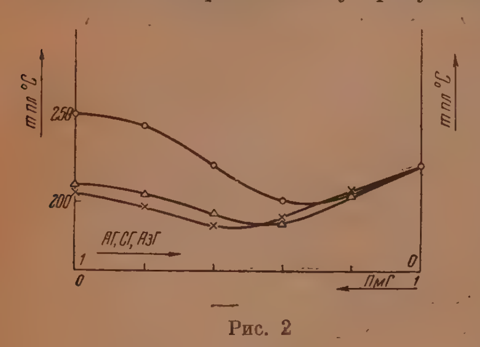


Рис. 2

Повидимому, это отклонение в значениях температур плавления можно объяснить на основании только что высказанных соображений, связывающих температуру плавления с возможностью образования большего или меньшего количества водородных связей в зависимости от длины звена макромолекулы. Поскольку пимелиновая кислота имеет более длинную цепь, то и возможности для образования большего количества водородных связей между амидными группами в полиамидах, ее содержащих, будут больше, чем в случае более короткой глутаровой кислоты. Поэтому температура плавления полиамидов, содержащих некоторое количество глутаровой кислоты, до известного предела может быть ниже температуры плавления полиамидов, содержащих пимелиновую кислоту.

В исследованных системах, содержащих глутаровую кислоту, наибольшее значение минимума температур плавления имеется в системе АГ—ГлГ. Наименьшее значение минимума температур имеется в системе АзГ — ГлГ. Система СГ — ГлГ лежит между ними. Такая же картина наблюдается и в системах, содержащих пимелиновую кислоту. Наибольшее значение минимума имеет система АГ — ПмГ, наименьшее — система АзГ — ПмГ, а система СГ — ПмГ лежит между ними. Таким образом, во всех случаях наименьшее значение минимума имеется в случае систем, содержащих две дикарбоновые кислоты с нечетным числом атомов углерода или метиленовых групп в молекуле.

Вопрос о причинах понижения температур плавления смешанных полиамидов по сравнению с однородными полиамидами, полученными из тех же исходных веществ, был рассмотрен нами ранее [1, 2]. Предложенное объяснение исходило из предположения о неравномерном расположении звеньев различного строения по длине цепи макромолекулы, исходя из аналогии с сополимерами винильного типа. Возможность неравномерного расположения звеньев различного строения по длине цепи макромолекулы является вполне реальной. Так, мы наблюдали, что смешанные

полиамиды одинакового состава могут иметь различные температуры плавления в зависимости от продолжительности нагревания и, следовательно, в зависимости от полноты установления поликонденсационного равновесия [8]. Вместе с тем получение смешанных полиамидов одинакового состава с одинаковой температурой плавления в различных опытах показывает, что вполне возможно достижение одинаковой и достаточно глубокой степени поликонденсационного равновесия. В этом случае расположение отдельных звеньев должно быть наиболее равномерным. Тогда причину наличия минимума на кривой температур плавления нужно искать в различном расположении цепей макромолекул полиамида. Для рассмотрения этого вопроса мы вычислили количество амидных групп и водородных связей в полиамидах различного состава (см. табл. 2).

Таблица 2

Изменение количества амидных групп и водородных связей с изменением состава смешанных полиамидов

Наименование исходных веществ*	Соотношение исходных веществ в молярных долях	Температура плавления полиамида в °С	Количество амидных групп, вычислен. по структурной формуле	Температура плавления, вычисленная по количеству амидных групп	Количество амидных групп, связанных водородными связями, в мол. %	Количество амидных групп, связанных водородными связями в %
АГ/СГ	1,0/0,0	250	20,00	250	20,00	100,0
»	0,8/0,2	220	18,52	240	15,72	84,83
»	0,6/0,4	190	17,24	230	11,43	66,29
»	0,5/0,5	190	16,66	226	11,43	68,60
»	0,4/0,6	185	16,13	223	10,71	66,39
»	0,2/0,8	190	15,15	216	11,43	75,44
»	0,0/1,0	210	14,28	210	14,28	100,0
АГ/ПмГ	1,0/0,0	250	20,00	250	20,00	100,0
»	0,8/0,2	244	19,60	247	19,14	97,65
»	0,6/0,4	221	19,23	245	15,85	82,46
»	0,4/0,6	200	18,86	242	12,85	68,13
»	0,2/0,8	204	18,51	239	13,43	72,55
»	0,0/1,0	220	18,18	237	15,71	86,41
АзГ/ПмГ	1,0/0,0	205	15,33	217	13,58	88,23
»	0,8/0,2	197	15,87	221	12,43	78,32
»	0,6/0,4	186	16,39	225	10,85	66,19
»	0,4/0,6	191	16,94	228	11,57	68,23
»	0,2/0,8	205	17,54	233	13,57	77,36
»	0,0/1,0	220	18,18	237	15,71	86,41

* Сокращения те же, что и в табл. 1.

Для простоты рассмотрим сначала случай системы АГ — СГ при соотношении исходных компонентов, равном 1 : 1. При достижении полного равновесия следует ожидать равномерного распределения разнородных звеньев по длине цепи, как это показано на следующей схеме:

```
  CO   NH    CO      NH     CO   NH    CO      NH
/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/
 NH   CO   NH      CO     NH   CO    NH      CO
  :    :    :       :      :    :     :       :
 CO   NH   CO      NH     CO   NH    CO      NH
/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/
NH   CO    NH      CO     NH   CO    NH      CO
```

При таком взаимном расположении звеньев различных макромолекул, когда одинаковые звенья совпадают по своему расположению, все амидные группы имеют возможность образовать наиболее прочные водородные

связи (показаны пунктиром). Следовательно, при таком расположении звеньев невозможно снижение температуры плавления и образование минимума на кривой состав — свойства. Однако для смешанного полиамида указанного состава возможно и иное расположение звеньев макромолекул, которое показано на следующей схеме:

CO NH CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO NH CO

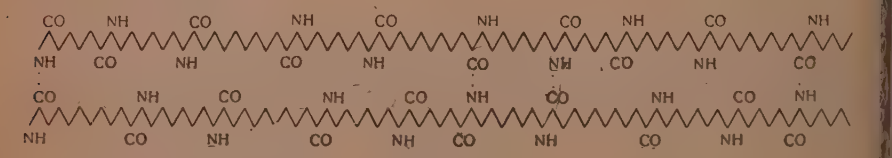
В этом случае только половина амидных групп оказывается способной образовать водородные связи с соседними макромолекулами. Если допустить, что расположение макромолекул, выражаемое обеими схемами, равновероятно, то грубо можно определить количество водородных связей, как равное 75% от всего числа амидных групп. По нашим подсчетам, приведенным в табл. 2, это число равно 68,60%. Если учесть, что наши подсчеты не отражают большого числа пространственных факторов, то полученное соотношение величин можно признать достаточно удовлетворительным.

Указанные соображения сохраняют свое значение при любом соотношении исходных веществ, однако тогда прибавляется еще влияние неравномерности строения макромолекулы по длине цепи. Влияние последнего фактора было рассмотрено нами в предыдущих работах [1, 2]. Здесь же мы рассмотрим, как могут влиять эти оба фактора вместе.

В случае системы АГ — СГ при соотношении исходных веществ 2 : 3 звенья в цепи макромолекулы располагаются менее равномерно, как это показано на следующей схеме:

CO NH CO NH CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO NH CO NH CO

Однако и здесь возможно расположение макромолекул, при котором все амидные группы будут связаны водородными связями, как это показано на схеме. Но при ином расположении макромолекул по отношению друг к другу число водородных связей резко уменьшается, что показано на следующей схеме:



Теперь становится понятным, почему полиамиды, полученные при соотношении исходных веществ 2 : 3, имеют гораздо меньше возможностей для образования водородных связей. Из данных табл. 2 видно, что количество амидных групп, связанных водородными связями, почти одинаково как при соотношении 2 : 3, так и 3 : 2, однако абсолютное количество водородных связей в обоих случаях неодинаково. Оно меньше в случае избытка более длинной кислоты, в данном случае себациновой, и это объясняет наличие и положение минимума на кривой состав — свойства.

В случае смешанных полиамидов, содержащих дикарбоновые кислоты с нечетным числом атомов углерода в молекуле, картина еще более осложняется. Так, взаимное расположение звеньев макромолекул для системы АГ — ПмГ в случае эквимолекулярных соотношений можно изобразить следующей схемой:

CO NH CO CO NH CO NH NH CO
NH CO NH NH CO NH CO CO NH
CO NH CO CO NH CO NH NH CO
NH CO NH NH CO NH CO CO NH

В этом случае ни одно из возможных расположений макромолекул не позволяет возникнуть водородным связям между всеми амидными группами, как это видно из следующих примеров:

CO NH CO CO NH CO NH NH CO
NH CO NH NH CO NH CO CO NH
CO NH CO CO NH CO NH NH CO
NH CO NH NH CO NH CO CO NH

В случае системы, состоящей из двух дикарбоновых кислот, содержащих нечетное число атомов углерода, или, что то же самое, метиленовых групп, получающиеся взаимоотношения макромолекул можно изобразить для системы АзГ — ПмГ (для полимера, содержащего исходные компоненты в соотношении 1 : 1) следующей схемой:

CO CO NH NH CO CO NH NH
NH NH CO CO NH NH CO CO
CO CO NH NH CO CO NH NH
NH NH CO CO NH NH CO CO

Последняя система имеет, подобно поликапролактаму, векторные макромолекулы, т. е. такие макромолекулы, у которых строение изменяется в зависимости от направления движения, направо или налево. Поэтому становится возможным образование водородных связей всеми амидными группами, если они будут расположены таким образом, чтобы их «хвост» и «голова» лежали поочередно в разные стороны, как это показано на следующей схеме:

„голова" „хвост"
CO CO NH NH CO CO NH NH
NH NH CO CO NH NH CO CO
CO CO NH NH CO CO NH NH
NH NH CO CO NH NH CO CO
„хвост" „голова"

Однако в такой комбинации используется лишь половина имеющихся амидных групп, вторая половина амидных групп расположена таким образом, что они, так же как и в предыдущем случае, могут образовать водородные связи лишь с частью амидных групп соседних макромолекул. Поэтому наличие такого расположения макромолекул, при котором возникает возможность образования повышенного количества водородных связей, как это изображено на только что показанной схеме, приводит лишь к тому, что общее количество водородных связей у такого смешанного полиамида превышает вычисленное. Так, по данным, приведенным в табл. 2, мы вычислили, что количество амидных групп,

связанных водородными связями, составляет ~67,21%, в то время как первая схема расположения макромолекул дает возможность реализоваться лишь таким комбинациям, в которых эта величина равна ~50% и даже меньше.

В отличие от этого в случае системы, полученной из солей глутаровой и азелаиновой кислот с гексаметилендиамином, взятых в молярном соотношении 1 : 1 (АзГ — ГлГ), невозможны такие расположения макромолекул, которые допускают образование водородных связей в количестве, большем 50%. Ниже показано одно из возможных расположений макромолекул этого полиамида, из которого видно, что здесь возможно

CO CO NH NH CO CO NH NH CO
NH NH CO CO NH NH CO CO NH
CO CO NH NH CO CO NH NH CO
NH NH CO CO NH NH CO CO NH

образование водородных связей для 50% амидных групп. То же самое получается из рассмотрения других возможных расположений макромолекул. Количество же амидных групп, связанных водородными связями, вычисленное по температуре плавления, равно 51,87%.

Показанное нами влияние взаимного расположения макромолекул в смешанных полиамидах на количество водородных связей, образующихся между ними, позволяет наметить на этой основе объяснение процессу упрочнения, происходящему при холодной вытяжке этих материалов. В процессе холодной вытяжки имеет место течение материала и, следовательно, перемещение макромолекул относительно друг друга. При этом возникает возможность встречи макромолекул друг с другом в таком расположении, когда количество водородных связей между ними становится максимальным. В этом взаимном расположении макромолекулы и оказываются зафиксированными в массе полиамида. Такое расположение макромолекул соответствует моменту, когда данный образец полиамида приобретает максимальную механическую прочность. Естественно, что процесс вытягивания сопровождается распрямлением макромолекул и приводит к тому, что они располагаются ориентированно относительно друг друга в толще материала, что и является основным результатом этого процесса.

В заключение выражаем признательность Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захаркину за любезно предоставленную в наше распоряжение пимелиновую кислоту.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы бинарные системы смешанных полиамидов, содержащие соли гексаметилендиамина с глутаровой или пимелиновой кислотой и имеющие вторым компонентом соль гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой кислотами.

2. Найдено, что исследованные системы имеют минимальную температуру плавления при содержании 60 мол. % компонента с нечетным числом атомов углерода в молекуле.

3. Рассмотрен вопрос о влиянии взаимного расположения макромолекул полиамидов на количество водородных связей, образуемых амидными группами, и показано, что количество водородных связей сильно варьирует с изменением взаимного расположения макромолекул смешанных полиамидов.

4. Предложено объяснение наличию минимума температур плавления у смешанных полиамидов на кривой состав — свойства.

5. Высказано предположение о возможности изменения содержания водородных связей у смешанных полиамидов в результате холодной вытяжки.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1,163.
2. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 372.
3. D. Vogel, J. Chem. Soc. 1929, 726; B. Kerr, J. Am. Chem. Soc. 51, 617 (1929)
4. A. Verkade, C. Hartman, J. Coops Rec. trav. chim. 45, 380.
5. R. Hill, E. Walker, J. Polymer Sci. 3, 609 (1948).
6. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 4, 762.
7. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН, 97, 261 (1954).
8. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3,563; 1955, № 2, 372.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 82. О 2, 4, 5-ТРИИЗОПРОПИЛ-α-МЕТИЛСТИРОЛЕ

Как было показано ранее, заместители у углеродных атомов, связанных двойной связью, оказывают влияние на процесс полимеризации, затрудняя его, причем это проявляется особенно сильно в случае наличия большого количества объемистых заместителей [1—5]. Особенно значительные препятствия для процесса полимеризации создаются в случае наличия четырех или трех заместителей [6]. Однако даже наличие одного заместителя, если он имеет большой объем и значительную разветвленность, в ряде случаев достаточно для создания больших препятствий процессу полимеризации. Так, при исследовании 2,6-диметил-4-третичн. бутилстирола было найдено, что данный стирол потерял способность к радикальной полимеризации, сохранив, однако, способность полимеризоваться под влиянием катализаторов по ионному механизму [7, 8]. В случае одного заместителя в ортоположении фенильной группы, как это мы показали на примере 2, 4, 5-триизопропилстирола, пространственные препятствия еще не столь велики, и данный стирол легко полимеризуется как под действием инициаторов, так и при простом нагревании [9].

Представляло интерес выяснить, насколько значительно влияние такого заместителя, как метильная группа, если она будет находиться не в фенильном ядре, а в самой винильной группе. Примеры соединений такого рода имеются в литературе. Так, известно, что α-метилстирол плохо полимеризуется по радикальному механизму, сохраняя, однако, способность к ионной полимеризации в полной мере. Бахман и Хельман [10] нашли, что 2,3-диметил-α-метилстирол не полимеризуется под влиянием перекисей. Однако способность этого соединения к ионной полимеризации выяснена не была.

При наличии двух заместителей в фенильной группе в ортоположении и одного заместителя в винильной группе, как это было показано нами на примере 2,6-диметил-4-третичн. бутил-α-метилстирола и 2,6-диметокси-α-метилстирола, получаются соединения, не способные ни к радикальной, ни к ионной полимеризации. Следовательно, наличие двух заместителей в фенильной группе в ортоположении и одного заместителя в винильной группе в α-положении создает большие пространственные препятствия, блокируя и экранируя винильную группу настолько, что последняя уже теряет способность реагировать с аналогичной группой другой молекулы.

Представляло интерес выяснить, как будет влиять наличие одного ортозаместителя у α-метилстирола, если этот заместитель будет такой, как изопропильная группа, имеющая довольно большой объем. С этой целью был синтезирован 2,4,5-триизопропил-α-метилстирол. Исходным продуктом для такого синтеза являлся 2,4,5-триизопропилацетофенон. Последний был получен из 1,2,4-триизопропилбензола и хлористого ацетила в присутствии хлористого алюминия с выходом в 62,1% от теорет.

2,4,5-Триизопропилацетофенон был обработан далее реактивом Гриньяра, полученным из иодистого метила. Однако ввести метильную группу таким образом не удалось. Тогда был применен способ Шорыгина, который привел к успешному результату. 2,4,5-Триизопропилацетофенон был обработан металлическим натрием и иодистым метилом и без выделения промежуточного продукта после перегонки в вакууме был получен 2,4,5-триизопропил-α-метилстирол. Последний представляет собой бесцветную подвижную жидкость с сильным ароматическим запахом, кипящую при 110—111° (5 мм).

2,4,5-Триизопропил-α-метилстирол не полимеризовался при нагревании в присутствии перекиси бензоила при 100° в течение 100 час. и без перекиси бензоила при 160° в течение 50 час. После указанной обработки исходный продукт был получен в неизмененном виде. Применение ионных катализаторов также было безуспешным, так как после прибавления хлористого алюминия, взятого в количестве 1% к 2,4,5-триизопропил-α-метилстиролу, был получен исходный мономер.

Отсутствие способности к радикальной и ионной полимеризации у 2,4,5-триизопропил-α-метилстирола указывает на наличие больших пространственных влияний, препятствующих соприкосновению двух винильных групп, необходимому для этой цели. Эти пространственные препятствия, объединяемые под общим названием стереохимических факторов, очевидно, включают в данном случае как эффект экранирования, так и эффект блокирования двойной связи винильной группы двумя заместителями.

В случае исследованного нами ранее 2,6-диметил-4-третичн. бутилстирола, имеющего две метильные группы в ортоположении к винильной группе, блокирование двойной связи приводило к потере способности полимеризоваться по радикальному механизму, однако оставалась еще способность к ионной полимеризации под влиянием катализаторов, которая гораздо менее чувствительна к действию пространственных препятствий, как это было нами показано ранее [6, 7].

Таким образом, такой небольшой заместитель, как метильная группа, если она находится непосредственно у углерода, связанного двойной связью, оказывает большее препятствие процессу полимеризации, чем две аналогичные группы в ортоположении в фенильном ядре замещенного стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4,5-Триизопропилацетофенон. К смеси 30 г 1,2,4-триизопропилбензола, 15 г хлористого ацетила и 100 мл тетрахлорэтана прибавляли при охлаждении и перемешивании небольшими порциями 25 г хлористого алюминия. Смесь оставляли на ночь, после чего нагревали на водяной бане в течение часа и разлагали, выливая в разбавленную соляную кислоту. Органический слой отделяли в делительной воронке, промывали водой, слабым раствором соды и снова несколько раз водой. Промытый раствор сушили сульфатом натрия, отгоняли тетрахлорэтан и полученный продукт перегоняли под вакуумом. Собирали фракцию, кипящую между 156—162° (25 мм), и перекристаллизовывали из спирта. Выход 22,5 г, что составляет 62,1% от теорет.

2,4,5-Триизопропилацетофенон — длинные белые иглы с резким запахом ладана, плавящиеся при 106—107° [9].

2,4,5-Триизопропил-α-метилстирол. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 20 г 2,4,5-триизопропилацетофенона, 40 г иодистого метила, 18 г натриевого песка и 200 мл серного эфира. Так как начало реакции несколько задерживается, добавляли 1 мл этилового спирта. После добавления спирта реакция идет довольно энергично. Когда реакция замедлялась, колбу нагревали на водяной бане

в течение 1—1,5 час. Затем эфирный слой со взвешенным алкоголятом сливали с металлического натрия. Металлический натрий с алкоголятом встряхивали несколько раз с эфиром, и взвесь алкоголята в эфире сливали. Таким образом извлекали весь алкоголят. Эфирные вытяжки соединяли вместе, и алкоголят разлагали водой. Эфирный слой отделяли в делительной воронке, промывали водой, разбавленной соляной кислотой, и еще несколько раз водой. Эфирный раствор сушили безводным сульфатом натрия и эфир отгоняли. Полученный продукт перегоняли в вакууме, собирали фракцию, кипящую при 114—118° (6 мм).

2,4,5-Триизопропил-α-метилстирол представляет бесцветную, легко подвижную жидкость с довольно сильным ароматическим запахом, кипящую при 110—111° (5 мм). Хорошо растворим в органических растворителях и не растворим в воде; d_4^{20} 0,863; n_D^{20} 1,4870; найдено MR 81,37; вычислено MR 81,26.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован 2,4,5-триизопропил-α-метилстирол.
2. Найдено, что 2,4,5-триизопропил-α-метилстирол не способен ни к радикальной, ни к ионной полимеризации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
8. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Изв. АН СССР. ОХН, 1949, 269.
2. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 3, 542.
3. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 4, 751.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 180.
5. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1116.
6. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 344.
7. В. В Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН 85, 797 (1952).
8. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ЖОХ 22, 1173 (1952).
9. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 547.
10. G. V. Bachman, H. M. Hellman, J. Am. Chem. Soc. 70, 1772 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и П. М. АРОНОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ *p*-ТЕРФЕНИЛА

Известные методы синтеза *p*-терфенила (1,4-дифенилбензола) не позволяют полу-ь совершенно чистый углеводород с удовлетворительным выходом; они или дают окий выход недостаточно чистого углеводорода, или обеспечивают получение чи-го вещества, но с незначительным выходом. Так, терфенил получается с 70%-ным ходом путем конденсации бис-(нитрозоацетил)-1,4-фенилендиамина с бензолом [1], температура плавления получаемого вещества после перегонки при 0,001 мм и кри-ллизации недостаточно высока. По данным Брауна [2], почти количественный вы- терфенила может быть достигнут нагреванием 1,4-дициклогексилбензола с бромом. нако даже после кристаллизации из бензола и перегонки над натрием продукт вится при 209°. Дегидрирование 1,4-дифенил-1,4-диоксициклогексана селеном при овременной дегидратации [3] также дает недостаточно чистый терфенил — после гократной возгонки в высоком вакууме вещество плавится при 210°.

Чистый 1,4-дифенилбензол (т. пл. 213°) был получен Басфордом [4] дегидрирова-м 4-циклогексилдифенила селеном, но автор не указал выход. Дегидрирование екарбоксилирование 3,6-дифенилтетрагидрофталевого ангидрида (полученного кон-сацией 1,4-дифенилбутадиена с малеиновым ангидридом) [5] также дает чистый еводород (т. пл. 211,5—212,5°), но с малым выходом.

Нами разработан метод получения *p*-терфенила дегидрированием 1,4-дицикло-силбензола селеном, позволяющий получать терфенил высокой степени чистоты с одом, равным 66% от теорет. Поскольку реакция дегидрирования селеном проте-т лишь на поверхности раздела слоев, ее скорость может быть значительно увели-а перемешиванием смеси. Однако даже в этом случае реакция протекает довольно ленно. При 100-часовом нагревании смеси 1,4-дициклогексилбензола с селеном 320° выход терфенила после одной кристаллизации из бензола составил 73% (т. пл. —212°). Полученный углеводород обладал сероватым оттенком из-за примеси лоидного селена. Очистка терфенила легко достигалась хроматографией его бензоль о раствора на окиси алюминия. В результате был получен углеводород в виде со-шенно бесцветных кристаллов с т. пл. 212—213°.

В описанной ниже методике с целью уменьшения количества растворителя реко-дуем подвергать хроматографии горячий бензольный раствор. Но хроматографи-ать можно как холодные бензольные растворы, так и растворы терфенила в других творителях, например в четыреххлористом углероде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дегидрирование 1,4-дициклогексилбензола, который был получен по методу Кор-а и Ипатьева [6], проводят в длинногорлой круглодонной колбе или в широкой ьзе из нержавеющей стали. Отверстие колбы или гильзы закрывают пробкой, ез которую вставляют двурогий форштосс. Боковую трубку форштосса соеди-т (с целью поглощения селеноводорода) со склянкой Ивицкого, содержащей рас-о едкого кали. Через вертикальную трубку форштосса проходит мешалка. В реак-нный сосуд вносят 50 г (0,21 мол.) 1,4-дициклогексилбензола (т. пл. 97—99°) и 100 г 7 г-атома) селена. Сосуд помещают в баню со сплавом Вуда и нагревают баню до °, после чего включают мешалку. Смесь перемешивают при 320—330° (температура и) в течение 90—100 час. (можно с перерывами), после чего отбирают пробу от кнего слоя реакционной массы. Пробу растворяют в горячем бензоле, фильтруют, ьтрат выпаривают досуха и определяют температуру плавления остатка. Реакцию кно считать практически законченной, когда полное расплавление пробы наступа-не ниже 203° (испр.).

После окончания реакции горячую смесь выливают в фарфоровую чашку (в вы-ном шкафу!), по охлаждении измельчают и кипятят с 800 мл бензола. Горячий рас-о фильтруют через обогреваемую бюхнеровскую воронку; на фильтре остается не

вошедший в реакцию селен (~ 20 г), который может быть использован в следующем опыте. Терфенил, выпавший по охлаждении раствора, отфильтровывают и промывают 20 мл бензола. Отжатый осадок (высушенный образец имеет т. пл. 210—212°) растворяют в 1,1 л кипящего бензола и хроматографируют на 100 г активной окиси алюминия. Для предотвращения кристаллизации терфенила в процессе хроматографии колонку помещают в стеклянную рубашку с водой, температуру которой поддерживают при 65—70°. После пропускания раствора терфенила колонку дважды промывают горячим бензолом (~100 мл), собирая жидкость в приемник с основным раствором. От полученной смеси кристаллов и раствора отгоняют половину растворителя. По охлаждении осадок отфильтровывают, промывают трижды бензолом (по 20 мл) и высушивают. Получают белые кристаллы с т. пл. 212—213°, выход составляет 31,5—32 г, или 65—66% от теорет.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения чистого *p*-терфенила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. France, J. M. Heilbron, D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1938**, 1364; **1940**, 369; Ам. пат. 2301206, 1943; С. А. 37, 2019; Ср. «Органические реакции», 1950, стр. 272.
2. J. Braun, Ber. **60** 1180 (1927).
3. E. Muller, G. Sok, **70**, 1990 (1937).
4. R. Basford, J. Chem. Soc., **1936**, 1593.
5. R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg, Ber., **63**, 2662 (1930).
6. B. B. Gorson, V. M. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. **59**, 645 (1937).

Б. М. МИХАЙЛОВ и П. М. АРОНОВИЧ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ н. ПРОПИЛФЕНИЛБОРНОЙ И н. БУТИЛФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТ

При действии фениллития на изобутиловый эфир фенилборной кислоты нами был получен эфир дифенилборной кислоты с выходом 71%. Дальнейшее изучение реакции между эфиром фенилборной кислоты и другими литийорганическими соединениями показало, что эта реакция дает возможность получения не описанных до сих пор эфиров алкиларилборных кислот. Так, при действии н. пропиллития и н. бутиллития на диизобутиловый эфир фенилборной кислоты были получены изобутиловые эфиры н. пропилфенилборной и н. бутилфенилборной кислот. Эти эфиры, так же как эфиры ди-н.бутилборной [1] и дифенилборной [2] кислот, трудно омыляются. На воздухе они быстро изменяются, превращаясь в фенилборную кислоту. Очевидно, при этом происходит окисление, сопровождаемое омылением образовавшегося эфира фенилборной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобутиловый эфир н. пропилфенилборной кислоты. К раствору н. пропиллития, полученному при 0° из 32 г бромистого н. пропила, 3,5 г лития и 200 мл эфира, прибавляли при перемешивании, в течение 30—40 мин. при —50—70° 46,8 г (0,2 мол.) диизобутилового эфира фенилборной кислоты, разбавленного 50 мл эфира. Смесь перемешивали 5 час. при —70° и оставляли на ночь. На другой день раствор, содержащий небольшой белый осадок, насыщали сухим хлористым водородом, отгоняли бо́льшую часть эфира и отфильтровывали осадок хлористого и бромистого лития.

Осадок промывали 15 мл бензола и от фильтрата отгоняли растворители и изобутиловый спирт в вакууме, при нагревании до 50—60°. Вновь отфильтровывали литиевые соли и жидкость фракционировали в вакууме при помощи колонки. Выход изобутилового эфира н. пропилфенилборной кислоты, кипящего при 87—90° (3 мм), составляет 22,8 г, или 55,8% от теорет. После второй перегонки температура кипения эфира 86—87° (3 мм); d_4^{20} 0,8943

Найдено %: C 76,53; H 10,12; B 5,27
$C_{13}H_{21}OB$. Вычислено %: C 76,49; H 10,37; B 5,30

Изобутиловый эфир н. бутилфенилборной кислоты. Реакции между 0,2 мол. диизобутилового эфира фенилборной кислоты и 0,2 мол. н.бутиллития проводили в усло

зиях, описанных выше. Выход изобутилового эфира н. бутилфенилборной кислоты со-ставляет 29,4 г, или 67,4% от теорет.; т. кип. 96—97° (3 мм); d_4^{20} 0,8894.

Найдено %: C 77,03; H 10,64; B 4,63
$C_{14}H_{23}OB$. Вычислено %: C 77,07; H 10,62; B 4,96

Синтез полученных эфиров проведен в атмосфере сухого азота.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения эфиров смешанных алкиларилборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

. J. R. Johnson, H. R. Snyder, M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc. 60, 115 (1938).
. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН 102, 531 (1955).

А. Д. ПЕТРОВ, Г. И. НИКИШИН, Н. П. СМЕТАНКИНА и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ 1,1-ДИХЛОРЦИКЛОКРЕМНЕПЕНТЕНА-3

О получении непредельных циклических соединений с атомом кремния и кратной связью в цикле еще не сообщалось. Все известные предельные 4-, 5-, 6- и 7-членные гетероциклические кремнеорганические соединения получались металлоорганическим синтезом [1—6] за исключением 6-членного цикла с тремя атомами Si состава $(—CH_2—SiCl_2)_3$, образующегося в результате реакции CH_2Cl_2 с кремнием [7].

Изучая поведение 3,4-дихлорбутена-1 в прямом синтезе, мы обнаружили в продуктах реакции наряду с 1,4-бис-(трихлорсилил)бутеном-2(IV), непредельный гетероцикл ,1-дихлорциклокремнепентен-3(I), 1,1-дихлор-1-силациклопентен-3 по Амстердамской номенклатуре [8]. Образованию этих соединений, очевидно, предшествовала аллильная перегруппировка 3,4-дихлорбутена-1 в 1,4-дихлорбутен-2:

$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl \xrightarrow{SiCu}$ (I) + (IV)

(I) — цикл: $CH{=}CH$, связанные через CH_2 и CH_2 с атомом Si, несущим Cl и Cl

(I) $\xrightarrow{CH_3MgCl}$ (II) — цикл: $CH{=}CH$, CH_2, CH_2, Si с CH_3 и CH_3

(II) $\xrightarrow[Pt—C]{H_2}$ (III) — цикл: $CH_2—CH_2$, CH_2, CH_2, Si с CH_3 и CH_3

$$Cl_3SiCH_2CH = CHCH_2SiCl_3 \xrightarrow{CH_3MgCl}$$
(IV)
$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH = CHCH_2Si(CH_3)_3$$
(V)

Строение (II), (III) и (V) было подтверждено спектрами комбинационного рас-еяния. Так, в спектре (III) найдены интенсивные линии — 399 (5), 598 (10), 852 (4р). 45 (2), 1022 (2), 1252 (3) $см^{-1}$, точно совпадающие по положению с частотами спек-ра 1,1-диметилциклокремнепентана, полученного ранее [2]. В спектре (II) имеется ебольшое число интенсивных линий, что может указывать на симметричный харак-ер строения молекулы. Частота 915 $см^{-1}$, вероятно, является аналогом симметричного ульсационного колебания кольца (в III — 852 $см^{-1}$). Повышение частоты наблюдает-я и в ациклических соединениях: в циклопентане — 886 $см^{-1}$, в циклопентене —896 $см^{-1}$. Частота $C = C$ —1610 $см^{-1}$ очень близка частоте кратной связи (1611 $см^{-1}$) циклопентене. В спектре V частота $C = C$ имеет значение 1650 $см^{-1}$, т. е. повышена ротив ее концевого β-положения по отношению к атому Si (1630 $см^{-1}$). Этот факт, также отсутствие частот в области 3000—3100 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям в руппе$=CH_2$, свидетельствует в пользу структуры (V), а не $(CH_3)_3SiCH_2CH(Si(CH_3)_3) — CH{=}CH_2$.

Интересно отметить, что в продуктах прямого синтеза, полученных из 1,4-дихлорбутена-2, также было обнаружено соединение (I), но в меньшем количестве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямой синтез. Через стеклянную трубку ($d = 40$ мм; $l = 600$ мм), заполненную кусочками сплава Si — Cu (Si ~ 80%; Cu ~ 20%) и помещенную в трубчатую электропечь при температуре $300 \pm 10°$, пропускалось 416 г 3,4-дихлорбутена-1 со скоростью 23 г/час. Разгонкой сконденсировавшегося в водяном холодильнике продукта (280 г) было получено две фракции: 43,6 г (выход 15,6%); фр. I с т. кип. 128—136° соответствует 1,1-дихлорциклокремнепентену-3 с т. кип. 135°, d_4^{20} 1,2190; n_D^{20} 1,4782; MR_D 35,56; $MR_{D_{выч}}$ 36,2

Найдено: C 30,42; H 3,96; Cl 47,65; Si 17,95
$C_4H_6SiCl_2$. Вычислено: C 31,37; H 3,95; Cl 46,32; Si 18,35

25 г (выход 9%) фракции II с т. кип. 240—243° соответствует 1,4-бис(трихлорсилил)бутену-2, т. кип. 243°; d_4^{20} 1,4115, n_D^{20} 1,4879; MR_D 65,92; $MR_{D_{выч}}$ 65,00

Найдено: C 15,40; H 2,16; Cl 65,76; Si 17,24
$C_4H_6Si_2Cl_6$. Вычислено: C 14,87; H 1,87; Cl 65,86; Si 17,39

Метилирование продуктов прямого синтеза проводилось при помощи CH_3MgCl. Из 19,3 г (0,82 г-мол.) и 14,2 г (0,582 г-мол.) Mg и CH_3Cl получались эфирные растворы гриньяровых реагентов, к которым при перемешивании добавлялись соответственно продукты (I) — 33,1 г (0,176 г-мл) и (IV) — 21 г (0,065 г-мл). После окончания приливания реагентов и кипячения реакционных смесей в течение 9—10 час. продукты синтеза извлекались обычным путем.

1,1-Диметилциклокремнепентена-3 было получено 9,72 г (выход 39,4%), т. кип. 100,5—101° (741—744 мм); d_4^{20} 0,8067; n_D^{20} 1,4433; MR_D 36,91; $MR_{D_{выч}}$ 36,94

Найдено: C 63,81; H 10,91; Si 24,76
$C_6H_{12}Si$. Вычислено: C 64,2; H 10,78; Si 25,02

Спектр комб. расс. (в $см^{-1}$) 183 (4 ш. фон), 214 (2), 310 (4 ш), 411 (5), 620 (7), 730 (3 ш), 915 (5 р), 950 (1), 1100 (4), 1206 (4), 1258 (1), 1405 (5 ш) 1610 (4 р), 2894 (10ш), 2965 (8), 3024 (5).

1,4-бис(триметилсилил)бутена-2 было получено 4,5 г (выход 34,7%), т. кип. 187,5—188,5°; d_4^{20} 0,7789; n_D^{20} 1,4398; MR_D 67,81; $MR_{D_{выч}}$ 67,22

Найдено: C 60,15; H 12,12; Si 27,87
$C_{10}H_{24}Si_2$. Вычислено: C 59,91; H 12,07; Si 28,02

Гидрирование. 6 г продукта (II) и 0,1—0,2 г 5%-ной платины на угле в 20 мл метилового спирта загружались в утку. Утка помещалась на аппарат для встряхивания и в нее из газометра подавался водород в продолжение 4 час. Почти весь водород — 1,1 л (теорет. к-во 1,2 л) присоединялся в течение первого часа. Продукт реакции $(CH_2)_4Si(CH_3)_2$ после перегонки и хроматографии на силикагеле имел следующие свойства: т. кип. 107°; d_4^{20} 0,7871; n_D^{20} 1,4328. В литературе [2, 5] указывается: т. кип. 104,9—105° (742 мм); d_4^{20} 0,7938; n_D^{20} 1,4348; т. кип. 107° d_4^{25} 0,780; n_D^{25} 1,4335.

ВЫВОДЫ

Показана возможность образования при прямом синтезе из 3,4-дихлорбутена-1, помимо 1,4-дитрихлорсилилбутена-2, 1,1-дихлорциклокремнепентена-3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bygden, Ber. 48, 1236 (1915).
2. А. Ф. Платэ, Н. А. Момма, Ю. П. Егоров, ДАН 97, 847 (1954).
3. Makoto Kumada, J. Inst. Polytechn., Osaku City, Univ. Ser. C. № 1, 11—18 (1951); C. A. 46, 6083 (1952).
4. R. West, E. Rochow, Naturwissenschaften 40, 142 (1953).
5. R. West, J. Am. Chem. Soc. 76, 6012 (1954).
6. Z. H. Sommer, C. Baut, J. Am. Chem. Soc. 76, 5002 (1954).
7. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН 90, № 3, 387 (1953).
8. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Уч. зап. ЛГУ, серия хим. № 11, 80 (1952).

Е. Н. КАРАУЛОВА и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

О ПРЕВРАЩЕНИИ β-БРОМЭТИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА И СМЕСИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА И ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Риндфус [1] дал описание синтеза кумарана (II) путем циклизации β-оксиэтилфенилового эфира, а также β-бромэтилфенилового эфира (I) при помощи хлористого цинка по схеме:

$$C_6H_5OCH_2CH_2Br \text{ (I)} \xrightarrow{ZnCl_2} \text{(II)} + HBr$$

Кажущаяся простота этого синтеза привлекла к нему наше внимание. При воспроизведении описанной реакции был получен продукт с т. кип. 87—90° (17,5 мм) и $n_D^{22,5}$ 1,542 (у Риндфуса для кумарана приводится т. кип. 88—90° (18 мм); n_D^{20} 1,543). Дальнейшее исследование показало, однако, что это не кумаран, а фенол. Такие физико-химические характеристики, как температура кипения, показатель преломления и плотность для неочищенного увлажненного фенола близки к соответствующим показателям кумарана (трудности получения фенола высокой степени чистоты общеизвестны). И кумаран и фенол дают фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$ в присутствии серной кислоты. Кумаран значительно отличается от фенола по элементарному анализу. К сожалению, Риндфус не приводит элементарного анализа для соединения, принятого им за кумаран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашем опыте для реакции была взята смесь 76,6 г эфира (I) и 8 г свежесплавленного тонко измельченного $ZnCl_2$. Смесь кипятили с обратным холодильником 2 часа. При этом слабо выделялся HBr, а температура кипения (термометр в смеси) понижалась с 220 до 200°. Продукты реакции отгонялись в вакууме (в остатке значительное количество смолы). Дестиллат промывали водой, затем 10%-ным раствором NaOH, сушили и перегоняли. Получены 3 фракции:

Фр. I, т. кип. 51° (34 мм); 90° (26 мм); выход 10,51 г. Повторная перегонка при атмосферном давлении дает продукт с т. кип. 129—134°; $n_D^{20,8}$ 1,5378; выход 6,4 г.; найдено Br 82,36%; вычислено, для $C_2H_4Br_2$, 83,57% (в дибромэтане имеется примесь фенола).

Фр. II, т. кип. 83—90° (17,5 мм); главная масса выкипает при 87—90° (17,5 мм); выход 7,87 г. Повторная перегонка при атмосферном давлении дает продукт с т. кип. 181—185°; $n_D^{22,5}$ 1,542; при стоянии кристаллизуется; т. пл. 39°. Вещество перегнано еще раз и проанализировано.

Найдено %: C 76,43; H 6,48

$C_6H_{10}O$. Вычислено %: C 76,59; H 6,38

Фр. III, т. кип. 210—230° (21 мм); выход 17,50 г; т. пл. 34,5°. Идентифицировано по температуре плавления смешанной пробы как непрореагировавший эфир (I).

Если в аналогичных опытах нагревать реакционную смесь с обратным холодильником 5 час., то температура кипения ее продолжает снижаться, достигая в конце концов 155° — температуры кипения винилфенилового эфира. При продолжении нагревания вся масса полимеризуется, причем происходит сильное осмоление. Повторные опыты с $ZnCl_2$ разного происхождения и со смесями $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ дают качественно те же результаты.

Наибольшее количество фенола образуется при взаимодействии эфира (I) со смесью равных количеств $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ (содержащего примесь $FeCl_3$). Смесь 40,6 г эфира, 1,4 г $ZnCl_2$ и 4 г $AlCl_3$ нагревали 2,5 часа, а затем обрабатывали, как описано выше. Получено 3,66 г дибромэтана, 7,68 г фенола и 7,88 г неизменившегося эфира (I). Ни в одном из проведенных опытов в продуктах реакции не удалось обнаружить присутствия кумарана.

Результаты, наблюдающиеся в проведенном исследовании, могут быть объяснены тем, что при нагревании эфира (I) с хлористым цинком (или со смесью его с хлористым алюминием) в первую очередь отщепляется бромистый водород, согласно уравнению:

$$C_6H_5OCH_2CH_2Br \xrightarrow[HBr]{ZnCl_2} C_6H_5OCH=CH_2 \longrightarrow (C_6H_5OCH=CH_2)_n + HBr$$

Образующийся винилфениловый эфир при повышенной температуре быстро полимеризуется. Непрореагировавший эфир (I) в присутствии $ZnCl_2$ взаимодействует с бро-

мистым водородом по уравнению:

$$C_6H_5OCH_2CH_2Br + HBr \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5OH + BrCH_2CH_2Br.$$

Также не удается получить кумаран путем циклизации β-оксиэтилфенилового эфира в присутствии $ZnCl_2$, P_2O_5 или смеси $ZnCl_2$ с $AlCl_3$. Повидимому, в первой стадии процесса преимущественно происходит дегидратация оксисоединения. Выделяющаяся вода может частично гидролизовать $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ с образованием HCl. Дальнейшее развитие процесса будет то же, что описано выше.

Выводы

1. При нагреве β-бромэтилфенилового эфира с $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ образуются фенол, дибромэтан, и, повидимому, винилфениловый эфир с его полимерами.
2. Вопреки мнению Риндфуса, кумаран в этих условиях не образуется. То же справедливо для превращений β-оксифенилэтилового эфира при нагреве с $ZnCl_2$, с P_2O_5 или со смесью $ZnCl_2$ и $AlCl_3$.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
21.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Rindfuß, J. Am. Chem. Soc. 41, 665 (1919).

В. А. НЕКРАСОВА и Н. И. ШУЙКИН

ХЛОРИРОВАНИЕ н. ДОДЕКАНА*

Целью настоящей работы являлось изучение условий синтеза хлорпроизводных н. додекана. Работа проводилась в приборе, описанном в нашем предыдущем сообщении по хлорированию н. ундекана [1].

В литературе имеются крайне ограниченные сведения по вопросу хлорирования н. додекана. Так, Мэбери [2] проводил хлорирование н. додекана на рассеянном свету; полученный им монохлордодекан кипел в широком интервале температур 142—153° (80 мм); фракция, кипевшая при 150—160° (80 мм), принималась за дихлордодекан. Выходы хлорпроизводных не указаны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным продуктом для получения хлорпроизводных додекана служила нам лигроиновая фракция прямой гонки крымской нефти. Углеводороды нормального строения отделялись от изомеров и циклических углеводородов через комплекс с мочевиной [3] и подвергались четкой разгонке. Выделенный н. додекан обладал следующими свойствами: т. кип. 215,5—217° (755 мм); d_4^{20} 0,7489; n_4^{20} 1,4218. Для проведения контрольных опытов было синтезировано 372 г н. додекана из бромистого гексила по методу Вюрца. Полученный н. додекан обладал следующими свойствами: т. кип. 216 –217° (758 мм); d_4^{20} 0,7487; n_D^{20} 1,4216; найдено MR 57,76; вычислено для $C_{12}H_{26}$ MR 57,62.

Хлорирование н. додекана проводилось в паровой и жидкой фазах в присутствии двуокиси азота. Молярное соотношение н. додекана и хлора во всех опытах составляло 1 : 1 при скорости подачи хлора 1,2 л/час. В качестве примера опишем кратко результаты разделения продуктов парофазного хлорирования н. додекана: 85 г н. додекана подвергались хлорированию при 400° и указанных молярном отношении углеводорода к хлору и скорости введения хлора. При этом было получено 83 г продукта охлорения, при разгонке которых были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 243—245° (758 мм); 37,0 г (44,6%); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8614; Cl 17,49%

Фр. II, т. кип. 255—257° (758 мм); 23,7 г (28,5%); n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,8670; Cl 17,43%;

Найдено MR 62,47, вычислено для $C_{12}H_{25}Cl$ MR 62,48

Фр. III, т. кип. 257—259°; 17,4 г (21%)

Остаток 4,9 г (5,9%)

Фракция I на основании сопоставления ее констант с литературными данными [4] принималась за вторичные монохлориды, фракция II соответствовала 1-хлордодекану, а фракция III — смеси дихлорпроизводных. Строение первичного монохлордо-

* В проведении опытов принимала участие ст. лаборант З. В. Попова.

декана установлено образованием при его гидролизе н. первичного додецилового спирта (т. кип. 256—257° при 758 мм) [5], который при окислении перекисью водорода в щелочной среде был переведен в лауриновую кислоту:

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl \rightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH \rightarrow C_{11}H_{23}COOH.$$

Полученная кислота имела т. пл. 44, 3° и т. кип. 223—224° (99—100 мм). Эти константы близки к указанным в литературе [6]. Результаты парофазного хлорирования н. додекана при различных температурах приведены в таблице.

Таблица

Парофазное хлорирование н. додекана в присутствии двуокиси азота

№ опыта	Температура опыта в °С	Выход на прореагировавший н. додекан в %			
		1-хлордодекан	вторичные монохлориды	дихлориды	остаток
4	390	27,3	46,2	20,8	5,7
7	400	28,5	44,6	21,0	5,9
11	410	28,2	44,3	21,5	6,0
14	420	25,4	42,5	24,3	9,8

При 420° парофазное хлорирование н. додекана проходит с большим разложением и с образованием углистого остатка.

Далее, мы считали целесообразным изучить жидкофазное хлорирование н. додекана в присутствии небольшого количества двуокиси азота (2% от веса углеводорода) при температуре, близкой к его температуре кипения (215—216°), и при пропускании хлора в колбу с жидким н. додеканом со скоростью 1,2 л/час. В качестве примера приводим результаты разделения получающихся хлорпроизводных: при хлорировании 85 г н. додекана в указанных выше условиях было получено 99,7 г хлорпроизводных. При разгонке выделены следующие фракции при 756 мм:

Фр. I, т. кип. 243—245°; 44,9 г (45%); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8614; Cl 17,49%

Фр. II, т. кип. 255—257°; 10,9 г (18%); n_4^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,8670; Cl 17,43%

Фр. III, т. кип. 257—259°; 29,9 г (30%)

Остаток 6,98 г (7%)

Фракция I по своим свойствам соответствовала вторичным монохлоридам, фракция II — 1-хлордодекану; фракция III представляла собою смесь дихлопроизводных, а остаток, повидимому, состоял из продуктов высшего охлорения.

Из рассмотрения результатов жидкофазного и парофазного хлорирования н. додекана следует, что этот углеводород и, главным образом, другие углеводороды более высокого молекулярного веса, целесообразнее хлорировать в жидкой фазе в присутствии двуокиси азота, так как при высоких температурах 420° и выше в условиях парофазного хлорирования проходит быстрое разложение образующихся хлорпроизводных. Наличие в реакционной смеси небольших количеств (2%) двуокиси азота способствует началу цепной реакции — возникновению свободного радикала додецила по схеме, предложенной нами в предыдущем сообщении [1].

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие хлора с н. додеканом при повышенных температурах (390—420°) в присутствии двуокиси азота.
2. Найдены оптимальные условия образования 1-хлордодекана в паровой и жидкой фазах в присутствии двуокиси азота.
3. Хлорирование углеводородов C_{12} и выше при температуре 420° целесообразнее проводить в жидкой фазе в присутствии двуокиси азота.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, ДАН 97, 843 (1954).
2. C. F. Mabery, Am. Chem. Journ. 19, 419, 482 (1897).
3. W. Z. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, Ind. Eng. Chem. 42, 1300 (1950).
4. A. J. Vogel, J. Chem. Soc. 1943, № 12, 641.
5. H. Adkins, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. 53, 1096 (1931).
6. J. Timmermans, Physico-Chemical constants of pure organic compounds, New York, 1950, стр. 398.

Н. И. ШУЙКИН, Т. П. ДОБРЫНИНА, Е. А. ТИМОФЕЕВА и Ю. П. ЕГОРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОПЕНТАНА

Значительные ресурсы н. пентана и изопентана в нефтяной промышленности выдвигают задачу их рационального использования. В предыдущих статьях [1,2] были сообщены некоторые результаты изучения реакции дегидрирования н. пентана; в них показано, что при 500—550° из н. пентана можно получить катализаты с содержанием 22—26% пентенов. В данной работе мы поставили перед собой задачу найти условия получения из изопентана каталитической дегидрогенизацией изопентены и выяснить их строение. В результате проведенных опытов нам удалось установить оптимальные условия дегидрирования изопентана и подобрать алюмохромовый контакт, промотированный окисью калия (Al_2O_3 90,7 мол. %; Cr_2O_3 5,6 мол. % и K_2O 3,7 мол. %), в присутствии которого получается катализат с содержанием 38% изопентенов (33% при расчете на исходный изопентан).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция дегидрогенизации проводилась при 527° под атмосферным давлением. В каталитическую трубку было взято 25 мл (17,5 г) контакта. Изопентан (т. кип. 27,8—28,3°; n_D^{20} 1,3540; d_4^{20} 0,6200) подавался порциями по 10 мл каждая из шприцбюретки с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$. После пропускания четырех порций (40 мл) исходного углеводорода катализатор регенирировался воздухом в течение 2 час. при 550°. Катализатор проводил реакцию в течение 160 час. без заметного снижения активности.

Соединенный катализат, полученный в опытах, проведенных при соблюдении этих условий, выкипал в пределах 20,0—148,0° (исправл.) и имел следующие свойства: n_D^{20} 1,3690; d_4^{20} 0,6340; иодное число 137,8; содержание непредельных углеводородов 37,9%; выход 87,0% от теорет. Анализ газа: водород 85,2%; парафиновые углеводороды 13,8%; непредельные 1,0%.

Катализат в количестве 174,3 г был разогнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки и свойства полученных фракций представлены в таблице.

Свойства фракций соединенного катализата изопентана

№ фракции	Пределы выкипания (испр.) в °С	Количество в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Содержание непредельных в вес. %
I	20,0—25,0	11,7	1,3560	0,6223	48,0	13,2
II	25,0—30,0	50,9	1,3580	0,6230	39,2	10,8
III	30,0—36,0	3,5	1,3775	0,6485	145,0	40,0
IV	36,0—39,0	29,8	1,3815	0,6530	300,0	82,6
V	39,0—43,5	2,8	1,3990	0,6728	221,3	61,5
VI	43,5—148,0	1,2	1,4850	0,8426	2,2	0,6
Остаток	—	0,1	1,5110	—	—	—

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ КАТАЛИЗАТА

Фракция I. Содержит изопентан и 3-метилбутен-1, что подтверждается как свойствами этой фракции, так и исследованием методом комбинационного рассеяния света. Количество 3-метилбутена-1, на основании значения иодного числа, составляет 13,2% (1,5%, считая на весь катализат).

Фракция II. Кроме неизмененного изопентана, содержит 3-метилбутен-1 и 2-метилбутен-1 примерно в равных количествах (определено методом комбинационного рассеяния света). Судя по величине иодного числа, общее содержание непредельных в этой фракции составляет 10,8% (приблизительно по 5,4% каждого из изопентенов; в пересчете на исходный катализат 2,9% 3-метилбутена-1 и 2,9% 2-метилбутена-1).

Фракция III. Содержит, на основании анализа методом комбинационного рассеяния света, изопентан, 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и, вероятно, пентен-1. Из непредельных углеводородов преобладает 2-метилбутен-2. Всего непредельных углеводородов во фракции 40% (1,4% на весь катализат).

Фракция IV. На основании значения иодного числа содержит 82,6% непредельных углеводородов (24,6% на весь катализат), состоящих, повидимому, в основной массе из 2-метилбутена-2. Не исключено, что в нее попадает незначительное количество и 2-метилбутена-1. Предельная часть фракции не исследовалась, однако на осно-

вании пределов выкипания можно полагать, что она состоит главным образом из н. пентана.

Фракция V. Выделена, так же как и фракция VI, в результате разгонки из небольшой колбочки с дефлегматором. В этой фракции содержится 61,1% непредельных углеводородов (1,7%, считая на катализат), в основной своей массе состоящих из 2-метилбутена-2; имеется также небольшое количество цис-пентена-2 (определено методом комбинационного рассеяния света).

Фракция VI. Основная часть этой фракции выкипала при 110°; для нее были сняты инфракрасные спектры поглощения, на основании которых можно полагать, что она состоит в основном из толуола; присутствует также небольшое количество 2-метилбутена-2 (0,6% во фракции). Эти данные подтверждаются также свойствами фракции.

Таким образом, при дегидрогенизации изопентана в присутствии алюмохромового катализатора, промотированного окисью калия, получается смесь изопентенов, состоящая в основной массе из 2-метилбутена-2, а также из двух других возможных изопентенов, а именно 3-метилбутена-1 и 2-метилбутена-1. В катализате обнаружены в небольших количествах пентен-1, пентен-2, толуол и, повидимому, н. пентан. На основании изложенного мы полагаем, что основные превращения 2-метилбутана в принятых нами условиях идут по следующей схеме:

```
                   ┌──→ C — C = C — C
                   │        |
                   │        C
C — C — C — C ─────┼──→ C = C — C — C
    |              │            |
    C              │            C
                   └──→ C = C — C — C
                            |
                            C
```

Что касается образования ароматических углеводородов, то этот вопрос подлежит дальнейшему исследованию.

ВЫВОДЫ

Найден катализатор реакции дегидрогенизации изопентана до изопентенов, состоящий из окиси хрома, окиси алюминия и окиси калия, и определены оптимальные условия его работы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева, С. С. Новиков и Н. И. Шуйкин, ДАН 92, № 2, 345 (1953).
2. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Сладких, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3, 567.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН и В. М. РОГ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИЭТИЛ- И ДИФЕНИЛСИЛАНДИОЛОВ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ.

Настоящее сообщение является дальнейшим исследованием кремнеорганических соединений, содержащих в своем составе гидроксильные группы. Ранее было показано, что триалкил(арил)силанолы R_3SiOH взаимодействуют с винилалкиловыми эфирами с образованием кремнеорганических ацеталей $CH_3CH{<}{OR \atop OSiR_3}$ [1—3]. В настоящей работе на примере диэтил- и дифенилсиландиолов изучено взаимодействие диал-

кил(арил)силандиолов с виниловыми эфирами с целью получения кремнеорганических диацеталей

$$CH_3CH(OR)-O-SiR_2-O-CH(OR)CH_3,$$

R– алкил или арил.

Ацетали подобного строения в литературе не описаны. Взаимодействие винилбутилового эфира с диэтил- и дифенилсиландиолами протекает с образованием ряда побочных продуктов и может быть представлено следующими уравнениями:

$$R_2Si(OH)_2 + 2CH_2=CHOC_4H_9 \rightarrow CH_3-CH(OC_4H_9)-O-SiR_2-O-CH(OC_4H_9)-CH_3 \quad (1)$$

$$HO-SiR_2-OH + n\,HOSiR_2OH \rightarrow HO-SiR_2-(O-SiR_2)_nOH + nH_2O \quad (2)$$

$$CH_2=CHOR + HOH \xrightarrow{HCl} ROH + CH_3CHO \quad (3)$$

$$CH_2=CHOR + ROH \longrightarrow CH_3CH(OR)_2 \quad (4)$$

Из продуктов реакции помимо кремнеорганических диацеталей были выделены дибутилацеталь и алкил(арил)полисилоксаны, что подтверждает указанную схему реакции. Наиболее оптимальные условия образования кремнеорганических диацеталей следующие: значительный избыток винилового эфира, применение кислот в качестве катализатора и нагревание реакционной смеси в течение 1,5—2,0 час. при 60°. В этом случае реакция сдвигается в сторону преимущественного образования диацеталей [уравнение (1)]. Сопутствующие реакции [уравнения (2)—(4)] в значительной степени подавляются. Строение дибутилдиэтилсиландиацеталя было подтверждено гидролизом 5%-ной серной кислотой, протекающим по следующей схеме:

$$[CH_3CH(OC_4H_9)O]_2Si(C_2H_5)_2 + 2HOH \xrightarrow{H^{\cdot}} 2CH_3CHO + 2C_4H_9OH + (C_2H_5)_2Si(OH)_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Получение дибутилдиэтилсиландиацеталя. В ампулу помещалось 12,0 г диэтилсиландиола (т. пл. 92,0—92,5°)**, 50 г винилбутилового эфира (т. кип. 93,0—94,0°; n_D^{20} 1,4018; d_4^{20} 0,7792), одна капля концентрированной соляной кислоты и смесь нагревалась при 60° 1,5—2,0 часа, после чего оставлялась на ночь. После нейтрализации поташом и фракционирования были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 60—68° (12 мм); n_D^{20} 1,4100; d_4^{20} 0,8273; 4,2 г
Фр. II, т. кип. 126—133° (6 мм); n_D^{20} 1,4260; 11,5 г
Фр. III, высококипящие продукты

В ловушке собран винилбутиловый эфир. Фракция I представляла дибутилацеталь [5]. Из фракции II после повторного фракционирования выделено 10 г (37% от теорет.) дибутилдиэтилсиландиацеталя; т. кип. 127—129° (5 мм); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,9010; найдено *MR* 91,49; вычислено для $C_{16}H_{36}SiO_4$ *MR* 90,90; найдено *M* в бензоле 303,5; 310,0; вычислено *M* 320,5.

Найдено %: C 60,56, 60,63; H 11,42, 11,34; Si 8,36, 8,44
$C_{16}H_{36}SiO_4$. Вычислено %: C 60,00; H 11,32; Si 8,75

Высококипящий продукт представлял собой диэтилполисилоксан. Диацеталь — прозрачная жидкость с эфирным запахом, легко растворимая в эфире и спирте.

---

* В работе принимала участие младший научный сотрудник А. М. Гутман.

** Диэтилсиландиол получался гидролизом 1*N* водным раствором щелочи диэтилдихлорсилана, полученного прямым синтезом из хлористого этила [4].

Гидролиз дибутилдиэтилсиландиацеталя. 0,5 г диацеталя помещались в ампулу, содержащую 50 мл 5%-ной серной кислоты, и нагревались на кипящей водяной бане 3—4 часа до образования гомогенного раствора. Затем содержимое ампулы переносилось в мерную колбу и разбавлялось водой до 200 мл. Титрованием по бисульфитному методу найдено содержание ацетальдегида 94,99; 96,3%.

Взаимодействие винилбутилового эфира с дифенилсиландиолом. В ампулу помещалось 5 г дифенилсиландиола (т. пл. 139°)*, 50 г винилбутилового эфира, 20 мл серного эфира и одна капля соляной или серной кислоты и смесь нагревалась на кипящей водяной бане несколько часов до полного растворения дифенилсиландиола. После нейтрализации и фракционирования были получены следующие продукты:

Фр. I, т. кип. 55° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4089; d_4^{20} 0,8259; 2,5 г

Фр. II, высококипящий остаток

Фракция I являлась дибутилацеталем [5]. Фракционированием высококипящего остатка выделить дибутилдифенилсиландиацеталь $(CH_3CHOC_4H_9O)_2Si(C_6H_5)_2$ не удалось ввиду его термической неустойчивости. С целью определения содержания ацетальдегида в продуктах реакции указанный высококипящий остаток подвергался гидролизу по методике, описанной выше. Найдено содержание ацетальдегида 83,46; 82,83%. По нашим предположениям, высококипящий остаток представлял собой смесь дибутилдифенилсиландиацеталя и высокомолекулярного продукта конденсации дифенилсиландиола. Природа полученных соединений исследуется.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие диэтил- и дифенилсиландиолов с винилбутиловым эфиром. Установлена возможность получения кислородсодержащих кремнеорганических соединений — диацеталей общего строения:

$$R_2Si[O-CH(OR)-CH_3]_2$$

2. Указанные диацетали образуются только при избытке простых виниловых эфиров.

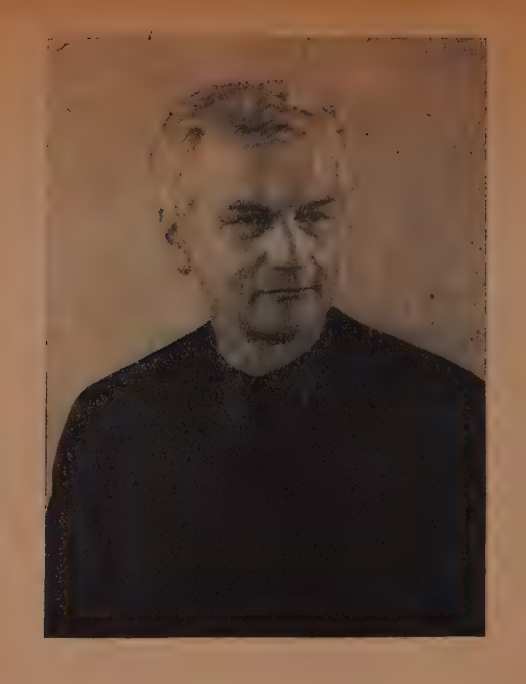
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 4, 941.
2. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, ДАН 93, 641 (1953).
3. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, ДАН 95, № 4, 821 (1954).
4. К. А. Андрианов, Д. А. Кочкин, Авт. свидетельство № 71050 (1947); авт. свидетельство № 9517 (1949); Бюлл. изобрет. № 4, 16 (1948)
5. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16,7, 946 (1946).

* Получен гидролизом дифенилдихлорсилана 1 N водным раствором едкого кали или натрия. Установлено, что перекристаллизация дифенилсиландиола лучше осуществляется из смеси эфир—изопентан.



АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ ТРОФИМОВ

19 июля 1955 г. в 8 час. утра в г. Вилюйске, находясь в экспедиции, скоропостижн скончался один из ведущих сотрудников Института геохимии и аналитической хими им. ак. В. И. Вернадского Академии наук СССР, старший научный сотрудник Але ксандр Васильевич Трофимов.

А. В. Трофимов родился в Москве в 1899 г. Еще до окончания Сельскохозяйствен ной академии им. К. А. Тимирязева Александр Васильевич, будучи студентом в 1923 г. начал проводить исследования в области химии и физической химии поч на кафедре общего земледелия. В этот период и позже по окончании институт (до 1930 г.), работая в качестве химика в Сельскохозяйственной академии им. К. А. Ти мирязева, Александр Васильевич опубликовал ряд работ по изучению режима влаж ности и структуры почв; им изучалась водопроницаемость почв, их реакция как функ ция влажности, а также кислотный обмен почвенных растворов.

Начиная с 1930 г., А. В. Трофимов работал в Государственном океанографическом институте (реорганизованном позже во Всесоюзный научно-исследовательский ин ститут рыбного морского хозяйства и океанографии — ВНИРО) по изучению физиче ской химии моря: химического состава морской воды, подводной актинометрии, иодо носных водорослей. Эти работы до настоящего времени широко цитируются не тольк у нас в СССР, но и за границей.

Далее Александр Васильевич получил прекрасный опыт работы по прецизион ному приборостроению, работая на Московском опытном заводе контрольно-измери тельных приборов (а позже и в Научно-исследовательском институте гражданског воздушного флота), где у него обнаружились качества конструктора, прекрасно зна ющего детали этой сложной работы.

Демобилизовавшись в 1944 г. из Красной Армии, А. В. Трофимов начал работат старшим научным сотрудником в Институте геохимии и аналитической химии им. ак В. И. Вернадского Академии наук СССР. С этого времени научная деятельност Александра Васильевича целиком связана с новой областью знания — геохимие изотопов; его исследования протекали по трем основным направлениям: геохими стабильных изотопов углерода, серы, кислорода, аргона; определение абсолютног геологического возраста молодых образований по углеродному методу; исследовани в области метеоритики при помощи изотопного метода. Для осуществления этих иссле дований А. В. Трофимовым была создана уникальная аппаратура (масспектрометры счетные машины для определения С-14). В результате своих исследований Александ Васильевич сделал ряд крупных геохимических обобщений. На основании совпадения среднего изотопного состава углерода первичных изверженных пород Земли и метео ритов им экспериментально подтверждена гипотеза генетического единства веществ Земли и метеоритов. Этот же вывод подтвержден исследованием изотопного состав серы метеоритов и земной коры. Дано экспериментальное подтверждение предпол

жения В. И. Вернадского о преобладании в земной коре органического углерода над карбонатным.

Исследования А. В. Трофимова по изотопному обмену кислорода карбонатов показали большую стабильность этих осадков в геологическом времени. Этот вывод весьма важен для палеотермометрического метода, который сейчас используется в климатологии и геологии.

Александр Васильевич работал над определением абсолютного геологического возраста осадочных образований при помощи С-14 и, в частности, осадочных пород Якутии; им был датирован геологический возраст почв Таймырского полуострова и время существования таймырского мамонта.

Преждевременная смерть Александра Васильевича наступила в расцвете его творческих исканий. Александр Васильевич представлял собой настоящего советского ученого, жизнь которого целиком была посвящена науке. В его лице счастливо сочеталась блестящая способность к экспериментальной работе со способностью к широким обобщениям.

Владея знаниями в самых различных областях науки, вместе с тем он обладал оригинальным складом мышления. Это был высокоталантливый исследователь. Александр Васильевич был исключительно преданным товарищем, которого никогда не забудут все те, кто с ним встречался. Щедро делясь своими знаниями, он был исключительно требователен к себе. В жизни А. В. Трофимов представлял пример неутомимого труженика, человека с большой совестью, отличавшегося редкой скромностью.

Смерть Александра Васильевича Трофимова является тяжелой потерей для науки и глубочайшим горем для всех его товарищей.

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО АКАДЕМИИ НАУК СССР

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. З. Макаров и Б. А. Лебедев. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 10. Термическая устойчивость пергидрата мочевины 785

И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Изучение механизма реакции окисления метана при помощи меченых атомов 789

Н. С. Горбунов. Физико-химические основы процесса образования диффузионных покрытий на поверхности железа и его сплавов 793

В. Р. Клокман, В. К. Зиновьева и И. А. Цевелева. Определение коэффициента кристаллизации ThB (Pb) при распределении его между расплавом и кристаллами изоморфных солей 800

А. И. Леонов. Роль диссоциационного активирования в спекании окислов элементов с переменной валентностью 805

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов и А. Н. Несмеянов. О взаимодействии алкил-β-хлорвинилкетонов с ацетоуксусным эфиром 809

А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская и Н. К. Кочетков. О взаимодействии β-хлорвинилкетонов с антраценом 817

К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов. Исследования в области непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 10. Дитиоэфиры β-алкокси(фенокси)винилфосфиновой и β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновой кислот 823

К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов. Исследования в области непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 11. Полные эфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот 827

К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов. Исследования в области непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 12. Тетраалкилдиамиды β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот 834

А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина и Р. Х. Фрейдлина. Синтез бромистых алкоксититанов и хлористых алкоксиполититаноксанов 838

П. И. Алимов и О. Н. Федорова. О некоторых производных α-оксиалкилфосфиновых кислот 844

И. Л. Кнунянц и Э. Г. Быховская. Реакции присоединения перфторолефинов. Сообщение 4. Взаимодействие винилиденфторида с хлоридами серы и алкилсульфенхлоридами 852

Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина. О комплексной природе диметаллических соединений феназина 859

И. В. Гостунская, Г. В. Лоза и Б. А. Казанский. Каталитическое гидрирование двунепредельных соединений с сопряженной системой двойных связей. Сообщение 3. Гидрирование 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии платины, никеля и палладия 863

Н. И. Шуйкин и В. А. Тулупов. Контактно-каталитическая дегидроциклизация пиперилена 869

А. А. Хархаров. Спектры поглощения и строение молекул. Сообщение 4. Влияние характера заместителя на цветность солянокислых солей производных фенилгидразон-9-акридилового альдегида 880

И. В. Обреимов и Т. Н. Шкурина. Идентификация углеводородов по кривым дисперсии 890

О. П. Голова и Н. С. Маят. Сравнительное изучение окислительных превращений пектиновых веществ, целлюлозы и их структурных единиц. Сообщение 2. Окислительный распад натриевой соли полигалактуроновой кислоты под действием молекулярного кислорода, метапериодата натрия и перекиси водорода 899

М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 13. Общий метод синтеза тиовиниловых эфиров 906

М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 7. Виниловый эфир β-(дифениламино)-этанола 913

М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и А. М. Хомутов. Исследование в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 6. Сополимеризация винилкапролактама и метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты 919

В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 79. О продуктах поликонденсации диальдегидов и дикетонов с диаминами и гликолями 925

В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 80. Об одном из случаев миграционной сополимеризации 930

В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 81. О смешанных полиамидах, содержащих глутаровую или пимелиновую кислоты 934

В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 82. О 2,4, 5-триизопропил-α-метилстироле 942

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. Михайлов и П. М. Аронович. Получение p-терфенила 945

Б. М. Михайлов и П. М. Аронович. Борорганические соединения. Сообщение 3. Получение изобутиловых эфиров н. пропилфенилборной и н. бутилфенилборной кислот 946

А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Н. П. Сметанкина и Ю. П. Егоров. Синтез 1,1-дихлорциклокремнепентена-3 947

Е. Н. Караулова и Г. Д. Гальперн. О превращении β-бромэтилфенилового эфира в присутствии хлористого цинка и смеси хлористого цинка и хлористого алюминия 949

В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин. Хлорирование н. додекана 950

Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров. Каталитическая дегидрогенизация изопентана 952

М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Рогов. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 2. О взаимодействии диэтил- и дифенилсиландиолов с виниловыми эфирами 953

Александр Васильевич Трофимов. Некролог 956

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

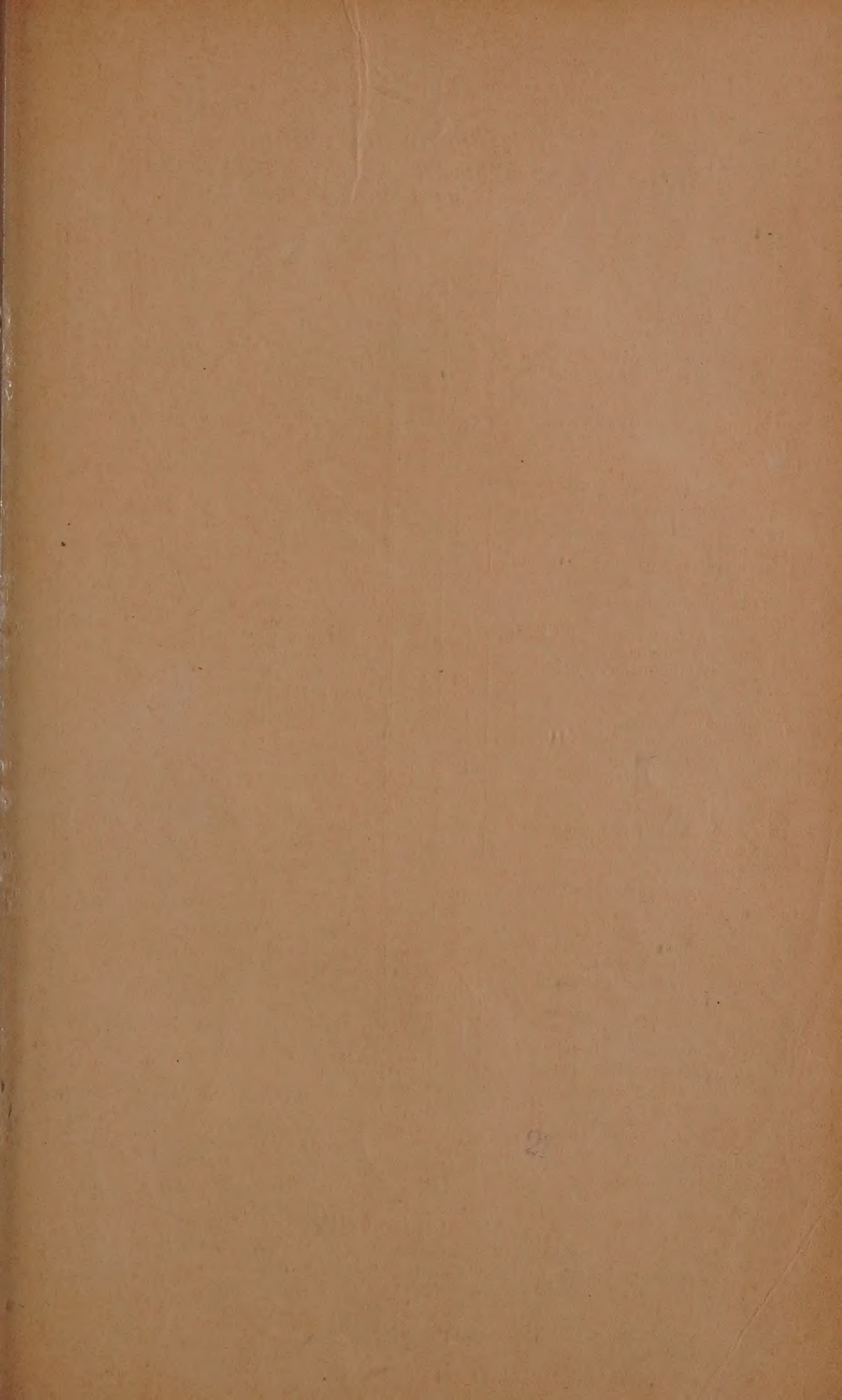
Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.

Подписано к печати 7/X 1955 г. Т-08612 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$

Бум. л. $5^3/_4$ Печ. л. 15,0 + 1 вкл. Уч.-изд. л. 15,8. Тираж 4100 экз. Зак. 1630

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1956 год

Название журналов	Колич. номеров в год	Годовая цена в руб.
Вестник Академии наук СССР	12	96
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми и с тиснением)	36	384
Природа	12	84
Физико-математические науки		
Акустический журнал	4	36
Астрономический журнал	6	90
Журнал технической физики	18	225
Журнал экспериментальной и теоретической физики	18	216
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	144
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	81
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144
Кристаллография	8	72
Математический сборник	12	144
Оптика и спектроскопия	12	144
Приборы и техника эксперимента	8	72
Радиотехника и электроника	12	144
Теория вероятностей и ее применение	6	45
Успехи математических наук	8	96
Успехи физических наук	12	120
Физика металлов и металловедение	6	90
Химические науки		
Геохимия	8	72
Журнал аналитической химии	6	72
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45
Журнал неорганической химии	12	270
Журнал общей химии	18	270
Журнал прикладной химии	12	180
Журнал физической химии	18	270
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	126
Коллоидный журнал	6	72
Успехи химии	12	96
Геолого-географические науки		
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	48

Название журналов	Колич. номеров в год
Известия Академии наук СССР, серия географическая	6
Известия Академии наук СССР, серия геологическая	12
Известия Всесоюзного географического общества	6
Биологические науки	
Ботанический журнал	12
Биофизика	8
Биохимия	6
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	6
Журнал общей биологии	6
Зоологический журнал	12
Известия Академии наук СССР, серия биологическая	6
Микробиология	6
Почвоведение	12
Успехи современной биологии	6
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	12
Физиология растений	6
Технические науки	
Автоматика и телемеханика	12
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук	12
Прикладная математика и механика	6
Исторические науки	
Вестник древней истории	4
Исторический архив	6
Советская этнография	4
Советское востоковедение	6
Правовые науки	
Советское государство и право	8
Литературоведение и языкознание	
Вопросы языкознания	6
Известия Академии наук СССР, Отделение литературы и языка	6

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

городскими и районными отделами «Союзпечати» и общественными уполномоченными «Союзпечати» на фабриках и заводах, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях и учреждениях.

Подписка также принимается в магазинах «Академкнига» и конторой «Академкнига»: Москва, Пушкинская, д. 23.